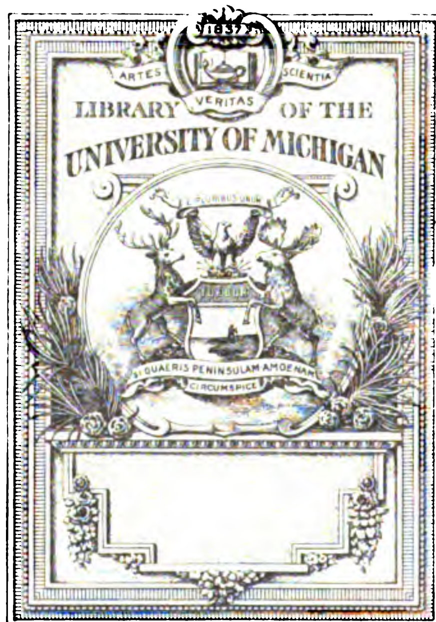
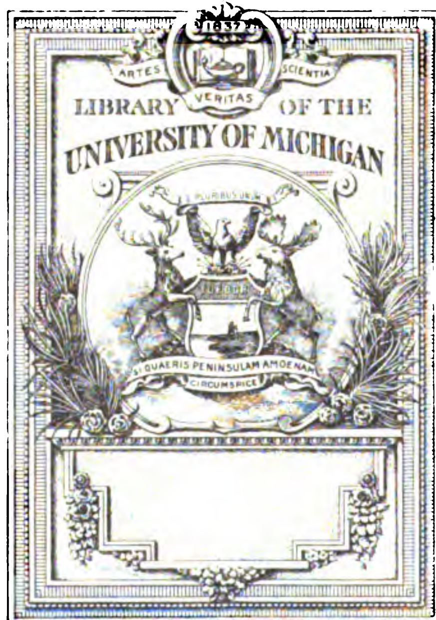

ARTES
VERITAS
SCIENTIA
LIBRARY OF THE
UNIVERSITY OF MICHIGAN
SI QUAERIS PENINSULAM AMOENAM
CIRCUMSPICE


1837
ARTES
SCIENTIA
VERITAS
LIBRARY OF THE
UNIVERSITY OF MICHIGAN
E PLURIBUS UNUM
TUEBOR
SI QUAERIS PENINSULAM AMOENAM
CIRCUMSPICE

Chec

Q

1

J

Jahresbericht

über die Fortschritte der

CHEMIE

Bericht

über die

Fortschritte der Chemie und verwandter Theile anderer Wissenschaften

Für 1896

Braunschweig
Druck und Verlag von Friedrich Vieweg und Sohn
1901

Jahresbericht

über die Fortschritte der

CHEMIE

und verwandter Theile anderer Wissenschaften

Begründet von

J. Liebig und **H. Kopp**

unter

Mitwirkung namhafter Fachgenossen

herausgegeben von

K. von Buchka und **G. Bodländer**

Für 1896

Zweiter Theil

Organische Chemie bis Säuren der aromatischen Reihe

Braunschweig

Druck und Verlag von Friedrich Vieweg und Sohn

1901

Inhaltsverzeichniſs des zweiten Theiles.

Organische Chemie.

Fettreihe.

Kohlenwasserstoffe:

Halogenderivate:

Säureamide und Imide:

Kohlehydrate. Zuckerarten.

Di- und Polysaccharosen:

Seite

Stärke:

Cellulose:

Pentosane:

Gummi, Schleime, Humus:

Aromatische Reihe.

Allgemeines:

Seite

Kohlenwasserstoffe:

Halogenderivate der Kohlenwasserstoffe:

Schwefel- und Selenverbindungen:

Säuren.

Säuren mit 2 At. Sauerstoff:

Säuren mit 4 At. Sauerstoff:

Ketone.

Chinone.

Seite

Aetherische Oele und Campher.

Organische Chemie.

Verbindungen der Fettreihe.

Kohlenwasserstoffe.

Th. Schlösing jun. Ueber die Zusammensetzung der Schlagwetter[1]). — Die aus französischen Kohlenflötzen sich entwickelnden Gase enthalten neben Methan nur Spuren anderer Kohlenwasserstoffe. Der neben geringen Mengen von Kohlensäure und Sauerstoff in diesen Gasen enthaltene Stickstoff stammt nicht aus den organischen Substanzen, welche die Kohlenlager bildeten, sondern aus der Atmosphäre; denn er enthält Argon in gleicher procentualer Menge wie die letztere.

M. van Brenkeleveen. Sur la composition des gaz se dégageant de l'eau d'un puits près d'Enkhuizen (Hollande septentrionale)[2]). — Die Analyse dieses Gases ergab:

Methan	82,9	Volumenproc.
Kohlensäure	10,8	"
Stickstoff	6,3	"

F. Haber und A. Weber[3]) berichteten über Leuchtgasverbrennung an gekühlten Flächen. — Die von Lewes angestellten Untersuchungen über die Verbrennung an gekühlten Flächen sind unrichtig angestellt, indem das Auftreten brennbarer Rauchgasbestandtheile durch Sauerstoffmangel bedingt war. Haber und Weber stellten neue Versuche mit einem grofsen Bunsenbrenner in der von Teclu beschriebenen Modification an, und studirten die Verbrennungsproducte, welche von diesem Brenner bei variablem Primärluftgehalt geliefert wurden, wenn er mit seiner Mündung

[1]) Compt. rend. 122, 398. — [2]) Rec. trav. chim. Pays-Bas 15, 280. — [3]) Ber. 29, 3000.

18 mm unter dem Boden eines durch strömendes Wasser gekühlten Weifsblechgefäfses brannte. Es zeigte sich, dafs der mafsgebende Factor der Primärluftgehalt ist: Die Menge der brennbaren Bestandtheile im Rauchgas steigt mit fallendem Primärluftgehalt von Spuren bis zu mehreren Zehntel Procenten; dasselbe lehren die Versuche mit technischen Gaskochapparaten. Die Resultate sind tabellarisch zusammengestellt. In dem Rauchgas liefs sich Kohlenoxyd leicht nachweisen, Wasserstoff konnte durch schwache, aber deutliche Reaction erkannt werden, Acetylen wurde im Rauchgase quantitativ bestimmt; gröfsere Beträge von Olefinen (über 0,17 Proc.) waren nicht vorhanden, wahrscheinlich fanden sich kleine Mengen von Methan. Bei Primärluftgehalt von 31 bis 32 Proc. kam die Zusammensetzung der brennbaren Rauchgasantheile nahe zu folgenden Zahlen:

CO : 0,3 Proc.; H : 0,04 Proc.; C_2H_2 : 0,01 Proc.; CH_4 : 0,015 Proc.

Das Auftreten unverbrannter Gasbestandtheile, wenn Bunsenflammen gegen gekühlte Flächen schlagen, wird durch verschiedene näher erwähnte Umstände erklärt. Für die Praxis und Hygiene ergaben sich folgende Resultate: Flammen, welche gegen kalte Flächen schlagen, liefern hygienisch bedenkliche Mengen Kohlenoxyd nur bei niederem Primärluftgehalt. Bei hohem Primärluftgehalt werden nur Spuren gebildet, die durchaus unerheblich sind; auch bei niederem Primärluftgehalt sind die Heizwerthverluste in Folge des Unverbranntbleibens brennbarer, gasförmiger Antheile unerheblich. Der ungünstige ökonomische Effect bei den unvollständigen Verbrennungen ist bedingt durch die niedrigere Flammentemperatur und durch die Rufs- und Theerbildung an der Kühlfläche, welche bei kleinem Primärluftgehalt eintritt und einmal einen Verlust an Verbrennungswärme, andererseits — was wichtiger ist — eine Erschwerung des Wärmedurchganges durch die Kühlfläche zur Folge hat.

F. Haber und A. Weber[1]) veröffentlichten Untersuchungen über die Verbrennung des Leuchtgases in gekühlten Flammen und in Gasmotoren. — Die zur Erforschung der Processe, welche bei diesen Verbrennungen stattfinden, unternommenen Arbeiten gliedern sich in die Abschnitte: 1. Versuchsanordnung zur Analyse der Verbrennungsproducte; 2. Versuche über die Bedingungen, unter denen die brennbaren Bestandtheile der Rauchgase fractionirt werden; 3. Untersuchung der Verbrennungsgase von Heizflammen;

[1]) Chem. Centr. **67**, 675 u. 778; nach Journ. f. Gasbeleucht. **39**, 81 u. 99.

4. Untersuchungen der Auspuffgase von Gasmotoren. Mehrere der Resultate sind schon in der oben referirten Abhandlung angeführt. — Die Versuche über die *Verbrennung in Gasmotoren* wurden mit zwei Otto'schen Motoren, einem Ventil- und einem Schiebermotor angestellt. Beide zeigten bei Vollbelastung vollständige, bei verminderter Belastung unvollständige Verbrennung des Leuchtgases; die Kühlwassertemperatur ist für Entstehung und Menge der brennbaren Abgase unwesentlich; die unvollständige Verbrennung hat ihren Grund darin, dass das Gasluftgemisch im Gasmotor kein gleichmäfsiges ist. — Betreffend den *Nutzeffect verschiedener Gaskochapparate* wurden vergleichende Versuche angestellt; derselbe ist abhängig von der Gröfse der von der Flamme bespülten Fläche und von der Temperatur, also auch von dem Primärluftgehalt der Flamme.

S. Young und G. L. Thomas [1]) berichteten über Isopentan aus Amyljodid. — Dieses Isopentan ist mit dem aus Kahlbaum's Pentan durch Destillation bereiteten Pentan identisch: Siedepunkt bei 760 mm 27,95°; specifisches Gewicht bei 0° 0,63935; Dampfdruck bei 160° 16316 mm, bei 170° 19117 mm, bei 180° 22270 mm. Volumen von einem Gramm in flüssigem Zustande: bei 160° 2,3745; bei 170° 2,5545; bei 180° 2,8560. Volumen von einem Gramm als gesättigtem Dampf: bei 160° 13,70; bei 170° 10,73; bei 180° 7,943. Kritische Temperatur 187,8°.

Fr. Heusler. Ueber die Einwirkung von Aluminiumchlorid auf Theer- und Erdöldestillate und über die Theorie der Erdölbildung [2]). — Die Beobachtung, dafs der Braunkohlentheer Thiophen enthält, gab zu Versuchen Anlafs, die Thiophene aus diesem Theer zu entfernen. Dabei zeigte sich, dafs Aluminiumchlorid auf siedendes Thiophen unter Bildung von Schwefelwasserstoff und Aluminiumsulfid (oder -sulfochlorid) in der Art einwirkt, dafs ein schwefelhaltiges Harz entsteht. Das Aluminiumchlorid bewirkt aber ferner die quantitative Umwandlung der Aethylenkohlenwasserstoffe des Braunkohlentheers und Schiefertheers in hochsiedende, schmierölartige Kohlenwasserstoffe. Man ist daher im Stande, die gesättigten Kohlenwasserstoffe (Benzole, Naphtene und Paraffine) aus den unter 200° siedenden indifferenten Antheilen dieser Theere quantitativ abzuscheiden, wenn man diese Oele mit ca. 5 Proc. Aluminiumchlorid, das nach und nach in Reaction gebracht wird, kocht. Dabei findet zunächst die Umformung

[1]) Ann. Phys. u. Chem., Beibl., 20, 353. — [2]) Zeitschr. angew. Chem. 1896, S. 288, 318.

der Aethylene, danach diejenige der Thiophene statt. Nachdem alles Aluminiumchlorid eingetragen ist, kocht man noch eine halbe Stunde, läfst erkalten, giefst das Oel von dem aluminiumhaltigen Bodensatz ab und destillirt mit Wasserdampf, welcher die gesättigten Kohlenwasserstoffe übertreibt. Den viscösen Rückstand kocht man zur Zersetzung geringer Mengen von Chlorverbindungen mit Kalk und erhält durch Destillation im Vacuum schwefelfreie Schmieröle. Ein solches, aus Fraction 100 bis 110° des Braunkohlentheers erhalten und bei 25 mm und 200 bis 270° siedend, bestand aus 87,5 Proc. C und 12,38 Proc. H. Um die gesättigten Kohlenwasserstoffe der Erdöle zu isoliren, bedarf es sehr viel kleinerer Mengen (im Maximum 0,8 Proc.) Aluminiumchlorid. Aus dem Vorlauf von elsässischem Erdöl wurde neben 95 Proc. schwefelfreier gesättigter Kohlenwasserstoffe eine kleine Menge Schmieröl erhalten. Das letztere entstand aber nicht aus Ohioerdöl; da die um 80° siedenden Antheile dieses von ungesättigten Kohlenwasserstoffen freien Erdöls die Indopheninreaction nicht geben, so ist Thiophen im Ohioerdöl nicht enthalten. Trotzdem wird die von 150 bis 280° siedende Leuchtölfraction dieses Erdöles bis auf weniger als 0,02 Proc. von ihrem Schwefelgehalt befreit, wenn man dieselbe mit 0,8 Proc. Aluminiumchlorid kocht; die Reaction verläuft unter stürmischer Schwefelwasserstoffentwicklung. Den Schwefelgehalt von Handelspetroleum kann man ebenfalls an der beim Erwärmen mit einem Körnchen Aluminiumchlorid auftretenden Schwefelwasserstoffentwicklung erkennen. Wenn man Steinkohlentheeröle mit Aluminiumchlorid in der angegebenen Weise behandelt, so erhält man beim Rohbenzol ein noch thiophenhaltiges Benzol; dagegen ergiebt schon 0,6 proc. Aluminiumchlorid ein thioxenfreies Xylol[1]) und 3 proc. Aluminiumchlorid ein von Inden, Cumaron und Homologen des Thiophens freies Cumol; Inden und Cumaron werden dabei verharzt. Man ist also durch die Anwendung von Aluminiumchlorid in der Lage, die gesättigten Kohlenwasserstoffe in Gemischen der verschiedensten Art von ihren Begleitern zu befreien und quantitativ zu bestimmen. Die Einwirkung von Aluminiumchlorid auf eine um 110° siedende Fraction des Engler'schen Druckdestillats von Thran ergab, dafs dieses nur 62 Proc. gesättigte Kohlenwasserstoffe enthält und somit noch nicht als synthetisches Erdöl bezeichnet werden darf,

---

[1]) Beiläufig wird mitgetheilt, dafs das bei der Schwefelsäurewäsche von Rohxylol entstehende Phenylxylyläthan von Krämer und Spilker ein bei 160° schmelzendes Trinitroderivat, $C_{16}H_{15}(NO_2)_3$, liefert.

vielmehr in seiner Zusammensetzung dem Schiefertheer nahe steht. Da indefs auch die ungesättigten Kohlenwasserstoffe dieses Druckdestillats bei dieser Reaction in Schmieröle verwandelt werden und da diese die gleiche Zusammensetzung wie das oben erwähnte Schmieröl aus Braunkohlentheer und wie die hochsiedenden Antheile verschiedener Erdöle (Engler und Jezioranski) besitzen, so bilden diese Versuche eine Ergänzung derjenigen von Engler. Man kann nämlich annehmen, dafs auch die natürliche Bildung des Erdöls aus Fett in zwei Stadien verlief, deren erstes von Engler künstlich nachgeahmt wurde, und deren zweites in analoger Weise verlief wie die oben erwähnte Einwirkung von Aluminiumchlorid. Diese zweite Reaction verlief wahrscheinlich sehr langsam und führte in der Regel nicht zu einer völligen Entfernung der Aethylene. Was die Reagentien anlangt, welche diese secundäre Umwandlung des Erdöls in der Natur bewirkt haben, so wird, da man in Anlehnung an die von Ochsenius geäufserten Anschauungen den Mutterlaugensalzen eine derartige Rolle zuschreiben wird, bemerkt, dafs wasserfreies Chlormagnesium, Chlorzink und Eisenchlorid eine ähnliche Wirkung wie das Aluminiumchlorid nicht ausüben. Schliefslich wird noch darauf hingewiesen, dafs der Nachweis von Naphtenen in den Destillationsproducten der Braunkohlen und bituminösem Schiefer die Schwierigkeiten beseitigt, welche bisher die Erklärung der Entstehung naphtenhaltiger Erdöle bot.

Carl Ochsenius. Zur Entstehung des Erdöls[1]). — In mehreren Abhandlungen führt der Verfasser die vorstehenden Versuche von Heusler als Beweis für die von ihm früher geäufserte Anschauung an, dafs das Erdöl aus Leichen von vorwiegend marinen Organismen gebildet wurde, welche von Mutterlaugen erst massig getödtet und dann unter luftdichter Decke behandelt wurden. Unter Hinweis auf das Vorkommen von Aluminiumchlorid in Petrolbegleitwässern von Peine wird die Richtigkeit des folgenden Satzes als „wohl endgültig entschieden“ hingestellt: „Bitumen entsteht aus Fettsubstanzen, die unter einer luftdicht bleibenden Decke sich zersetzen, wogegen Petroleum aus vorwiegend animalischen Fettsubstanzen in Folge der Mitwirkung von Mutterlaugensalzen bei und nach der Bituminisation hervorgeht.“

R. Zaloziecki[2]) lieferte Beiträge zur Theorie und Praxis der

---

[1]) Chemikerzeit. 20, 383; Zeitschr. deutsch. geol. Ges. 68, 239. — [2]) Chem. Centr. 67, I, 287; nach Chem. Rev., Fett- u. Harz-Industrie 1895, Nr. 30, 1—4.

chemischen Reinigung von Mineralölen. — Die niederen Temperaturen sind bei der Reinigung von Petroleumdestillaten die beeinflussenden Factoren. Bei den Schmierölen, die bei diesen Temperaturen zähflüssig sind, ist die niedrigste Temperatur, bei welcher operirt werden mufs, für die verschiedenen Oele verschieden grofs und mufs für jede Art besonders ermittelt werden. Zur Erklärung der Lichtwirkung beim Raffinationsprocefs ist es nicht nothwendig, molekulare Umlagerungen anzunehmen; die ozonisirenden Eigenschaften des Petroleums müssen hierbei in Betracht gezogen werden. Schliefslich werden einige Resultate einer Untersuchung von Ostreiko[1]) in Baku über Einflufs von Licht und Luft auf verschiedene Naphtaproducte und das Vermögen des Erdöls und seiner Derivate, Stickstoff, Sauerstoff und im Allgemeinen alle Bestandtheile der Atmosphäre zu absorbiren, mitgetheilt. In den Resultaten Ostreiko's erblickt Zaloziecki eine Bestätigung seiner Ansicht, dafs die Wirkung des Lichtes Oxydationsvorgänge im Petroleum steigert.

G. M. Sayboldt in Jersey City N.-Y. Raffiniren von Petroleumdestillaten[2]). — Wenn die Leuchtölfractionen des Erdöls mit Schwefelsäure gereinigt werden, so sind nach beendigter Mischung im Petroleum gewisse Verunreinigungen gelöst. Diese werden entfernt, wenn man das Product erst mit Wasser und dann mit einem fein vertheilten, nicht alkalischen, festen Material, wie Thon oder Erde, ausschüttelt.

C. A. Lobry de Bruyn. Der Entflammungspunkt von Petroleum[3]). — Die Gefährlichkeit des Petroleums wird durch eine Statistik der durch dasselbe bewirkten Brände etc. illustrirt und die gesetzliche Erhöhung des Flammpunktes, welcher zur Zeit für Deutschland 21° Abel-Test beträgt, befürwortet. Das im Handel befindliche Petroleum enthält ca. 6 bis 8 Proc. flüchtige, zum Theil unter 100° siedende Bestandtheile, deren Entfernung ohne beträchtliche Vertheuerung des Petroleums möglich und die Gefährlichkeit desselben wesentlich herabzumindern geeignet ist. An diese Abhandlung knüpfte sich eine ausgedehnte Discussion in der Chemikerzeitung an, an welcher sich Kissling[4]), Lobry de Bruyn[5]), Aisinmann[6]), Dennstedt[7]), Zaloziecki[8]) und zwei ungenannte Autoren[9]) betheiligten.

---

[1]) Ber. d. Kaiserl. russ. techn. Ges. 1895, Nr. 2 u. 4. — [2]) Amerik. Pat. Nr. 565040 vom 5. Februar 1896; Ref.: Ber. 29, 825. — [3]) Chemikerzeit. 20, 251. — [4]) Daselbst, S. 358 u. 648. — [5]) Daselbst, S. 623. — [6]) Daselbst, S. 396. — [7]) Daselbst, S. 637. — [8]) Daselbst, S. 821 u. 837. — [9]) Daselbst, S. 359 u. 361.

H. Kast und F. Rose. Ueber die Zusammensetzung des in Erdöllampen sich bildenden Gasgemisches und den Entflammungspunkt des Erdöls [1]). — Die in Erdöllampen sich bildenden Gasgemische können mittelst eines kräftigen elektrischen Funkens zur Explosion gebracht werden, sobald der Kohlenwasserstoffgehalt auf 1,8 Vol.-Proc. steigt. Da bei Erdölen von niederem Flammpunkt in Folge der während des Gebrauches erheblich über den Flammpunkt steigenden Temperatur des Brennöls ein derartiger Gehalt jener Gase oft erreicht wird, so empfiehlt sich die gesetzliche Erhöhung des Flammpunktes auf 40°. Es ist bemerkenswerth, dafs die in den Erdöllampen sich bildenden Gasgemische lediglich ungesättigte, durch Brom bezw. Schwefelsäure absorbirbare Kohlenwasserstoffe enthalten. Die Verfasser glauben daher annehmen zu müssen, dafs bei der Destillation des Erdöls alle gesättigten Kohlenwasserstoffe, welche bei der Temperatur der Lampen gasförmige Producte liefern könnten, ausgetrieben worden sind.

R. Zaloziecki. Ueber die Veränderlichkeit der gasförmigen ungesättigten Kohlenwasserstoffe [2]). — In Folge der Beobachtung, dafs geringe Mengen von ungesättigten, durch rauchende Schwefelsäure absorbirbaren Kohlenwasserstoffen in den Grubengasen von Erdwachsgruben nicht mehr nachgewiesen werden konnten, wenn die Gasproben einige Zeit über Wasser aufbewahrt waren, wurde die Zusammensetzung von rohem Aethylen (aus Alkohol und Schwefelsäure) und von reinem Aethylen (aus Aethylenbromid und alkoholischem Kali) in längeren Zwischenräumen untersucht und dabei festgestellt: 1. dafs das Aethylen unter dem Einflufs von Wasser und Luft einem Oxydationsprocefs unterliegt; 2. dafs die Hähne der üblichen gläsernen Gasometer eine Diffusion von Luft in das Innere des Gasometers zulassen.

Eine Probe reinen Aethylens hatte z. B. die Zusammensetzung:

	C_2H_4	CO_2	O	Gasrest (N)
am 20. April	98,6	—	—	—
„ 26. „	88,2	3,2	0,6	8,0
„ 2. Mai	73,4	7,2	2,0	17,4
„ 8. Juli	68,0	5,7	0,6	25,7

F. Haber [3]) berichtete über die Zersetzung von Hexan und Trimethyläthylen in der Hitze. — Zuerst werden die früheren Untersuchungen über pyrogenen Zerfall von Kohlenwasserstoffen der Fettreihe besprochen, sowie die Flammentheorie von Lewes,

[1]) Dingl. pol. J. 300, 87. — [2]) Zeitschr. angew. Chem. 1896, 524. — [3]) Chem. Centr. 67, 237, 377; nach Journ. f. Gasbel. 34, 377, 395; 39, 435, 452.

die Gesichtspunkte für die Wahl der Untersuchungsobjecte erläutert und eine kurze Uebersicht der bei den folgenden Untersuchungen erhaltenen Resultate gegeben. Haber erhebt mehrere Einwände gegen die von Berthelot aus seinen Forschungen über Acetylen aufgestellten Sätze. Seine Versuche zeigen, dafs Hexan und Trimethyläthylen ohne Wasserstoffabspaltung unter Wasserstoffverschiebung in kleinere Moleküle zerfallen: in der aliphatischen Reihe ist die C-H-Bindung fester als die C-C-Bindung; in der aromatischen ist das Umgekehrte der Fall: hierdurch ist die hohe Beständigkeit des Benzols, sowie der fetten Kohlenwasserstoffe mit 1 und 2 C gegenüber den leicht zerfallenden höheren aliphatischen Substanzen bedingt. Es ergab sich, dafs bei kurzdauernder Ueberhitzung von Dämpfen auf hohe Temperatur einfache, endständige Glieder abgesprengt wurden; enthielt das Molekül des Ausgangsmaterials keine Doppelbindung, so tritt hierbei in dem gröfseren Rest die Wasserstoffverschiebung bewirkende Doppelbindung ein. Anscheinend werden stets Kohlenwasserstoffe mit weniger als 3 Kohlenstoffatomen abgesprengt, und von den näheren Bedingungen hängt es ab, ob CH_4, C_2H_6, C_2H_4 oder C_2H_2 sich abtrennt. Bildung von Sprengstücken mit zwei Doppelbindungen ist unerheblich. — Beim Erhitzen von Hexandampf während etwa 2 Secunden auf 600 bis 800° ist die Abspaltung von elementarem Wasserstoff ganz untergeordnet, ebenso Addition von Wasserstoff an Olefine, weil das hier reactionsfähigste Acetylen bei dieser Temperatur nur sehr langsam Wasserstoff addirt. Von Trimethyläthylen gilt das vom Hexan Gesagte, doch vereinigt sich hier der gröfste Rest des Moleküls sofort mit einem anderen zu complexeren Molekülen. — Zwischen 900 und 1000° treten secundäre Reactionen mehr hervor. — Aus mathematischer Betrachtung der analytischen Resultate wird gefolgert, dafs ein Theil der bei niederer Temperatur auftretenden Zersetzungsproducte, welche früher für Homologe des Methans gehalten wurden, einer wasserstoffärmeren, den Paraffinen sehr nahe stehenden Gruppe, möglicherweise der Trimethylenreihe angehört. Eine directe Bildung von Benzol aus Hexan war nicht zu constatiren; vielmehr folgt aus der für Hexan und Trimethyläthylen gleichen Ausbeute an Benzol, dafs dasselbe ausschliefslich durch Aufbau aus Acetylen entstanden ist.

Die Untersuchung über die Zersetzung des Hexans bei Rothgluth ist in Verbindung mit Samoylowicz ausgeführt und die Zersetzung des Hexans und Trimethyläthylens bei höheren Temperaturen gemeinschaftlich mit H. Oechelhäuser untersucht worden.

Die oben erwähnten Untersuchungen von F. Haber über die Zersetzung von Hexan und Trimethyläthylen und über Verbrennung von Kohlenwasserstoffen sind auch anderswo als Experimentaluntersuchungen über Zersetzung und Verbrennung von Kohlenwasserstoffen [1]), und als Theorie der pyrogenen Reactionen aliphatischer Kohlenwasserstoffe [2]) veröffentlicht worden.

H. Fournier [3]) berichtete über Diäthylenkohlenwasserstoffe. — Das 6-Methylheptadiën-1, 3, welches früher in anderer Weise erhalten worden ist, läfst sich auch aus dem Isobutylallylcarbinol, $C_8H_{16}O$, darstellen, indem man diese Verbindung bei einigen Graden unter 0° durch Zusatz von kleinen Portionen Phosphorpentachlorid in das Chlorid, $C_8H_{15}Cl$, überführt, das Reactionsproduct nach allmählichem Eingiefsen in Wasser, Waschen des ausgeschiedenen Oels mit Wasser und Soda, Trocknen über Chlorcalcium und Destillation rectificirt, und die so erhaltene reine, bei 150 bis 155° (unter Zersetzung) siedende farblose Chlorverbindung mit gepulvertem, geschmolzenem Kaliumhydroxyd versetzt; nach dreistündigem Erhitzen auf 140° im Oelbade am Rückflufskühler wird das Product in Wasser gegossen, die dabei ausgeschiedene Flüssigkeit mit Wasser gewaschen, mit einigen Tropfen Salzsäure neutralisirt, über Chlorcalcium getrocknet und fractionirt. Die zwischen 110 und 140° übergehende Fraction liefert durch Rectification das *6-Methylheptadiën*, C_8H_{14}, welches in seinem sechsfachen Gewicht von Chloroform gelöst und bis auf — 16° abgekühlt beim Versetzen mit einer Lösung von Brom in Chloroform (1:3), mehrstündigem Stehen des Reactionsproductes und Entfernen des Chloroforms durch einen trocknen Luftstrom das *Tetrabromid*, $C_8H_{14}Br_4$, als dicke Flüssigkeit liefert, welche bei — 15° nicht fest wird. — Aus dem *Aethylallylcarbinol*, $CH_3-CH_2-CHOH-CH_2-CH=CH_2$, wurde das entsprechende *Chlorid*, $CH_3-CH_2-CHCl-CH_2-CH=CH_2$, durch Phosphorpentachlorid, wie oben angeführt, als farblose, bei 115 bis 120° siedende Flüssigkeit erhalten: durch Behandeln dieses Chlorids mit alkoholischem Kali entsteht ein Kohlenwasserstoff, wahrscheinlich *Hexadiën*, $CH_3-CH_2-CH=CH-CH=CH_2$, als farblose, bei 72 bis 74° siedende Flüssigkeit vom specifischen Gewicht 0,714 bei 12°. Dieser Kohlenwasserstoff liefert durch Lösen in 6 Thln. Chloroform und allmähliches Versetzen dieser Lösung bei — 15° mit einer Lösung von Brom in Chloroform, Stehen des Gemisches während mehrerer Stunden bei 0°

[1]) Habilitationsschrift. techn. Hochschule München 1896; in Chem. Centr. **67**, II, 570. — [2]) Ber. **29**, 2691 ff. — [3]) Bull. soc. chim. **15**, 400.

und Entfernung des Chloroforms durch einen trocknen Luftstrom Krystalle, welche das *Tetrabromid*, $C_6H_{10}Br_4$, darstellen, bei 91 bis 92° schmelzen und aus Aether, Chloroform und absolutem Alkohol umkrystallisirt werden. Sie bilden rectanguläre Prismen. Die von den rohen Krystallen abgegossene Flüssigkeit ist von derselben Zusammensetzung wie die krystallinische Verbindung. Das Hexadiën bildet demnach zwei stereoisomere Tetrabromide, $CH_3-CH_2-(CHBr)_3-CH_2Br$.

S. Tanatar [1]) berichtete über die Umwandlung des Trimethylens in Propylen. — Da gewöhnlich das Isomere mit gröfserem Energievorrathe beim Erhitzen in das energieärmere Isomere übergeht, wie es z. B. bei der Umwandlung von Maleïnsäure in Fumarsäure der Fall ist, wurde der Versuch gemacht, das Trimethylen durch Erhitzen in Propylen umzuwandeln; dabei wurden positive Resultate erhalten, indem das Trimethylen beim Erhitzen über 400° theilweise in Propylen überging. Beim Durchleiten von 4 Liter Trimethylen in $1^3/_4$ Stunden durch eine im Verbrennungsrohre erhitzte Röhre bei einer Temperatur, bei welcher die Eisenrinne des Ofens rothglühend war, wurde fast die ganze Gasmenge durch Schwefelsäure absorbirt. Nur 300 ccm Gas passirten unabsorbirt durch die Säure; aus der Lösung wurden beim Eingiefsen in Wasser beide Propylalkohole erhalten. Bei einem anderen Versuche wurde das Trimethylen vor dem Eintritt in die Verbrennungsröhre durch Kaliumpermanganatlösung geleitet, um Propylen zu zerstören, und das erhitzte Gas vor dem Eintritt in die Schwefelsäure abgekühlt. Das Resultat wurde dasselbe wie im ersten Versuche.

J. Kondakow [2]) lieferte Beiträge zur Frage über die Polymerisation der Kohlenwasserstoffe der Aethylenreihe unter der Einwirkung von Chlorzink. — Wenn dieses bei gewöhnlicher Temperatur auf *Isobutylen* im geschlossenen Rohr reagirt, entstehen verschiedene krystallinische Doppelverbindungen und dabei eine *Dibutylen* und *tertiäres Butylchlorid* enthaltende Flüssigkeit. Das tertiäre Butylchlorid könnte vielleicht als ein bei der Polymerisation auftretendes Zwischenproduct betrachtet werden; um diese Frage zu untersuchen, wurde Chlorzink (1 Thl.), Isobutylen und tertiäres Butylchlorid (10 Thle.) im Rohr eingeschlossen. Bei gewöhnlicher Temperatur geht die Reaction langsam vor sich unter Bildung von Dibutylen, *Octylchlorid* und geringen Mengen von *Tributylen*; wendet man bei der Reaction mehr Chlorzink an, so findet die Reaction

---

[1]) Ber. 29, 1297. — [2]) J. pr. Chem. [2] 54, 442.

schnell und unter beträchtlicher Wärmeentwicklung statt; dabei werden Dibutylen, Tributylen und *Tetrabutylen* gebildet. Durch Behandlung des Reactionsgemisches mit Silberoxyd im Rohr wird das Chlor entfernt; nach Behandeln mit Wasser erhält man dann einen unlöslichen Theil, welcher beim Fractioniren *Octylen*, C_8H_{16}, liefert. Diese Verbindung siedet bei 101° und hat das spec. Gewicht 0,7158 bei 21°; die aus diesem Kohlenwasserstoff erhaltenen Halogenderivate Octylchlorid, Octylbromid und Octyljodid zeigten sich identisch mit den nach Butlerow aus Trimethylcarbinol dargestellten. *Octylchlorid*, $C_8H_{17}Cl$, bildet eine farblose, leicht bewegliche, bei 40° (13 mm) siedende Flüssigkeit vom spec. Gewicht 0,8756 bei 18°; *Octylbromid*, $C_8H_{17}Br$, ist eine schwach gelb gefärbte Flüssigkeit, siedet bei 62° (18 mm) und hat das spec. Gewicht 1,0471 bei 18°; *Octyljodid*, $C_8H_{17}J$, bildet eine farblose, schwere Flüssigkeit vom Siedepunkt 108 bis 109° (15 mm) und spec. Gewicht 1,0955 bei 17°; diese sämmtlichen Halogenverbindungen liefern bei der Behandlung mit alkoholischer Kalilauge wieder Isobutylen. — Der oben erwähnte in Wasser unlösliche Theil des durch Silberoxyd erhaltenen Reactionsproductes enthielt aufser Octylen noch *Tributylen*, während der in Wasser lösliche Theil *Isobutol* und *tertiären Butylalkohol* enthielt; diese Verbindungen waren durch die Einwirkung des Silberoxyds auf die Halogenverbindungen entstanden. — Wahrscheinlich addirt bei der oben beschriebenen Reaction das tertiäre Butylchlorid sich zuerst mit dem Isobutylen unter dem Einflusse des Chlorzinks, indem Octylchlorid gebildet wird; im weiteren Verlaufe der Reaction wird das Isobutylen dem Octylchlorid Chlorwasserstoff entziehen, indem dabei tertiäres Butylchlorid und Octylen entstehen. Es läfst sich constatiren, dafs Octylchlorid und Isobutylen wirklich auf einander unter Chlorwasserstoffentziehung einwirken. Das erhaltene Octylen besitzt nach Kondakow's Ansicht die Structurformel $(CH_3)_2C{=}CH.C(CH_3)_3$, und ist demnach als *Dimethylbutyläthylen* aufzufassen; es besitzt nämlich einen Siedepunkt, welcher von dem von Butlerow dargestellten hauptsächlich aus Methylamyläthylen bestehenden Isodibutylen ein wenig differirt und kann daher mit dem letztgenannten Kohlenwasserstoff kaum identisch sein; diese Frage mufs aber durch Oxydationsversuche erledigt werden.

In einer folgenden Abhandlung [1]) berichtet Kondakow über denselben Gegenstand. Durch *Condensation von Trimethyläthylen*

[1]) J. pr. Chem. [2] 54, 454—468.

(Amylen) und tertiärem Amylchlorid durch Chlorzink in oben erwähnter Weise entsteht ein Reactionsproduct, welches *Decylen* (Diamylen) und Decylchlorid enthält. *Decylen*, $C_{10}H_{20}$, siedet bei 154 bis 159° und hat das spec. Gewicht 0,7836 bei 0°; es wurde mit dem von Erlenmeyer[1]) und Wischnegradsky erhaltenen Diamylen identisch befunden. — Von den Halogenadditionsproducten bildet *Decylenchlorwasserstoff*, $C_{10}H_{21}Cl$, eine leicht bewegliche, bei 87 bis 89° (13 mm) siedende Flüssigkeit vom spec. Gewicht 0,8894 bei 14,5°, *Decylenbromwasserstoff*, $C_{10}H_{21}Br$, ist eine farblose Flüssigkeit, welche terpentinartig riecht, bei 99 bis 101° (18 mm) siedet und das spec. Gewicht 1,0071 bei 18° besitzt. *Decylenjodwasserstoff*, $C_{10}H_{21}J$, ist ebenfalls eine farblose Flüssigkeit, welche bei 114 bis 116° (16 mm) siedet; sein spec. Gewicht ist 1,234 bei 14,5°. Mit feuchtem Silberoxyd behandelt, liefert die Jodverbindung wieder Decylen; aufserdem entsteht aber *Diamylenhydrat*, $C_{10}H_{21}OH$, als farblose, stark campherartig, schimmelähnlich riechende Flüssigkeit, die in Wasser wenig löslich ist, bei 191 bis 192° siedet und das spec. Gewicht 0,8380 bei 0° besitzt: das *Phenylurethan des Diamylenhydrats*, $C_{17}H_{27}NO_2$, bildet Prismen und Nadeln, die bei 214° sublimiren. Die Bildung des oben erwähnten Decylens verläuft wie die des Octylens (s. oben); zuerst wird durch Addition Decylchlorid gebildet: $C_5H_{10} + C_5H_{11}Cl = C_{10}H_{21}Cl$; durch Abspaltung von Chlorwasserstoff durch das Amylen entsteht dann tertiäres Amylchlorid und Decylen. — Da indessen das Amylen (Trimethyläthylen) stets das isomere, asymmetrische Methyläthyläthylen enthält, bilden sich bei der erwähnten Polymerisation zwei Decylchloride; aus diesen entstehen zwei isomere Decylene, von welchen das eine, aus Trimethyläthylen gebildete, die Constitution $(CH_3)_2C{=}C(CH_3){-}C(CH_3)_2{-}C_2H_5$ besitzt, während das andere, aus dem asymmetrischen Methyläthyläthylen entstandene, wahrscheinlich der Constitutionsformel $C_2H_5(CH_3)_2C$ $-CH{=}C(CH_3)(C_2H_5)$ entspricht. Um das letztere zu erhalten, wurde reines, *asymmetrisches Methyläthyläthylen* dargestellt, indem man aus Gährungsamylalkohol Methyläthylcarbinol nach Le Bel's Methode gewann, und diese Verbindung in das entsprechende Jodid überführte; beim Behandeln des Jodids mit alkoholischer Kalilauge entstand asymmetrisches Methyläthyläthylen, $CH_2{=}C(CH_3)(C_2H_5)$, welches bei 31 bis 32° siedete und beim Einwirken von tertiärem Amylchlorid mit Chlorzink ein *Decylen* lieferte; dieses Decylen siedete bei 157 bis 157,5° und

[1]) JB. f. 1865, 509.

hatte das spec. Gewicht 0,7729 bei 21°; es soll noch weiter zur Prüfung seiner Structurformel untersucht werden. Auch die in dieser Arbeit erwähnten Polymerisationen verlaufen, wie vorher angegeben, indem das tertiäre Chlorid zu dem Methylenkohlenwasserstoff oder dessen Zinkchloridverbindung addirt wird; durch Chlorwasserstoffabspaltung liefert dann das so gebildete Chlorid den polymeren Kohlenwasserstoff. Nach Kondakow ist anzunehmen, dafs die Friedel-Craft'schen Reactionen mit Aluminiumchlorid und Borchlorid, die Polymerisation der Olefine unter dem Einflusse von Schwefelsäure, und die Synthese der höheren Alkylene aus den niedrigeren, sowie der Haloidäther der Alkohole bei Gegenwart von Metalloxyden in analoger Weise verlaufen.

Wagner [1]) veröffentlichte Historisches über die Oxydation von ungesättigten Verbindungen und über die Rolle der Oxyde bei den isomeren Umbildungen. — In der ersten Abhandlung giebt er eine vollständige historische Uebersicht der betreffenden Frage und behauptet seine Priorität. In der letzten Abhandlung discutirt er die Frage über die isomeren Umbildungen und kritisirt die Betrachtungsweise von Faworsky. Da keine neue Thatsachen beigebracht werden, wird übrigens auf die Originalabhandlung hingewiesen.

August Harpf. Acetylen, eine Kohlenstoffwasserstoffsäure [2]). — Das Acetylen wird als die Kohlenstoffwasserstoffsäure angesprochen und mit den Halogenwasserstoffsäuren, insbesondere der Fluorwasserstoffsäure, die der Verfasser als H–Fl=Fl–H auffafst, in Parallele gestellt.

H. Moissan et Ch. Moureu. Action de l'acétylène sur le fer, le nickel, le cobalt réduits par l'hydrogène et la mousse de platine [3]). — Leitet man einen kräftigen Strom von Acetylen über Eisen, Nickel oder Kobalt, welche aus den Oxyden durch Reduction im Wasserstoffstrom bei möglichst niedriger Temperatur dargestellt wurden, so erglüht das Metall lebhaft und das Acetylen zersetzt sich zum gröfseren Theil in Wasserstoff und eine amorphe leichte Modification von Kohlenstoff, während ein kleiner Theil des Acetylens zu Benzol und anderen Kohlenwasserstoffen analog den pyrogenen Reactionen Berthelot's polymerisirt wird. Die Reaction beruht auf der physikalischen Erscheinung, dafs poröse Körper energisch Gase absorbiren; die dabei erzeugte Wärme bewirkt die Polymerisation und Zersetzung des Acetylens, welche in der That

[1]) Bull. soc. chim. 16, 332; nach Journ. russ. phys.-chem. Ges. 27, 219. — [2]) Chemikerzeit. 20, 439. — [3]) Bull. soc. chim. [3] 15, 1296.

auch durch Platinschwarz in gleicher Weise hervorgerufen werden kann.

Berthelot und Vieille[1]) veröffentlichten eine Untersuchung über die explosiven Eigenschaften des Acetylens. — Da dieser Kohlenwasserstoff endothermisch ist, pflanzt er eine in ihm an einer Stelle durch Hitze erzeugte Zersetzung nicht fort; er läfst sich aber mittelst eines glühenden Drahtes vollständig zersetzen, wenn man ihn unter mäfsigen Druck, d. h. in unveränderliches Volumen bringt. Die Geschwindigkeit dieser Zersetzung beträgt nur Bruchtheile einer Secunde und steigt mit dem äufseren Drucke; im Reactionsaugenblick tritt Druckerhöhung, eventuell Explosion ein. Wird das flüssige Acetylen durch einen glühenden Draht zersetzt, so entsteht in geschlossener Bombe ein so bedeutender Druck, dafs das flüssige Acetylen in den explosiven Eigenschaften der Schiefswolle nahe kommt; dabei hinterbleibt der frei gemachte Kohlenstoff in der Bombe als graphitfreies, festes Stück mit glänzendem muscheligem Bruch. Das flüssige Acetylen wird durch einfachen Stofs zur Explosion gebracht; eine solche kann auch aus anderem Grunde eintreten, wenn das Gefäfs zertrümmert wird, und seine Theile Funken schlagen, die das Gemisch von Acetylen und Luft entzünden. Knallquecksilber bewirkt Explosion von Acetylen, indem es in Kohlenstoff und Wasserstoff zerfällt. Acetylen darf in geschlossenen Gefäfsen nicht stellenweise zu stark erhitzt werden, denn dabei kann Explosion eintreten, wie es mit dem Calciumcarbid auch geschehen kann, wenn die Feuchtigkeit nicht sorgfältig von den Aufbewahrungsgefäfsen ausgeschlossen ist, wobei die Reactionswärme bei der Einwirkung der Feuchtigkeit auf das Carbid stellenweise so bedeutend wird, dafs eine Explosion stattfindet.

Vivian B. Lewes[2]) berichtete über die Acetylentheorie des Leuchtens. Er fafst die Gründe für diese Theorie in folgender Weise zusammen: a) Ehe das Leuchten beginnt, wird die Hauptmenge der ungesättigten Kohlenwasserstoffe in der Flamme in Acetylen umgewandelt; b) Acetylen leuchtet, wenn es bei Abwesenheit von Sauerstoff auf seine Zersetzungstemperatur erhitzt wird; c) diese Zersetzungstemperatur ist geringer als die, bei welcher der freie Kohlenstoff Licht ausstrahlt; d) die Leuchtkraft der leuchtenden Kohlenwasserstoffflammen von genügend hoher Temperatur steigt proportional dem Acetylengehalt an der Stelle, wo das Leuchten beginnt. Lewes vertheidigt seine Ansichten gegen die von Smithells gemachten Einwände und hält die Genauig-

[1]) Compt. rend. **123**, 523. — [2]) Chem. Soc. J. **69**, 243.

keit und Zuverlässigkeit seiner Temperaturmessungen aufrecht. Die Theorie ist doch nicht auf diese Messungen, sondern auf die oben erwähnten Thatsachen begründet, welche durch Versuche bestätigt sind. Die Leuchtgasflamme besteht aus einer äufseren Hülle, in welcher die Verbrennung vorgeht, und einem Kern, in dem keine Verbrennung stattfindet. In dem unteren Theile der Verbrennungszone verbrennen Wasserstoff und Methan, welche durch Diffusion nach aufsen gelangen; in dem oberen Theil brennen Kohlenoxyd und Wasserstoff, welche sich im inneren Theil der Flamme gebildet haben. Im inneren nicht leuchtenden Theil finden sich die schweren Kohlenwasserstoffe; aufser aus diesem Theil besteht die innere Zone aus dem leuchtenden Theil, in welchem das Acetylen zersetzt wird, und dem nicht leuchtenden Theil an der Basis. Der im leuchtenden Theil ausgeschiedene Kohlenstoff wird durch die Kohlensäure und den Wasserdampf, welche von der äufseren Zone eindringen, in Kohlenoxyd verwandelt, welches mit dem aus dem Acetylen abgespaltenen Wasserstoff in dem oberen Theile der äufseren Zone verbrennt. Der leuchtende, in naher Berührung mit der äufseren Zone stehende Theil der inneren Zone bildet einen Mantel um den nicht leuchtenden Theil. Die blaue Region an der Basis der Flamme ist als eine Fortsetzung des leuchtenden Theiles zu betrachten; die von aufsen hineindringende Kohlensäure und Wasserdampf setzen sich hier mit Kohlenwasserstoffen zu Kohlenoxyd und Wasserstoff um, ehe die Kohlenwasserstoffe heifs genug werden, um in Kohlenstoff und Wasserstoff zu zerfallen. — Ein Versuch zeigte, dafs 1,5 Proc. Acetylen völlig ausreicht, um einer entleuchteten Gasflamme ihre Leuchtkraft nahezu wiederzugeben; nur mufs das Acetylen an derjenigen Stelle der Flamme eingeführt werden, zu welcher es nach erfolgter Bildung in der leuchtenden Gasflamme vom Gasstrom geführt wird. Die Leuchtgasflamme enthält an der Stelle, wo das Leuchten beginnt, 2,35 Proc. Wasserstoff, 7,84 Proc. Methan, 6,52 Proc. Kohlenoxyd und 1,98 Proc. ungesättigte Kohlenwasserstoffe. Die Acetylenflamme ist nur in der äufseren, nicht leuchtenden Hülle heifser als die Aethylenflamme, welche nur $^1/_4$ so stark als die erstgenannte Flamme leuchtet. Eine Cyanflamme, welche von einer ringförmigen Wasserstoffflamme umgeben ist, wird dabei leuchtend; wenn man den Wasserstoffmantel mit einem Mantel von Stickoxyd umgiebt, durch dessen Zersetzung Wärme frei wird, welche die Temperatur der Wasserstoffflamme und somit des Cyans erhöht, scheidet sich aus der Cyanflamme auf kalten Körpern viel Rufs ab. Demnach ist

das Leuchten der Cyanflamme nur von der Temperatur abhängig und tritt ein, wenn die Temperatur so hoch ist, dafs sie die exotherme Spaltung des Cyans herbeiführen kann.

N. Grehaut[1]) theilte Untersuchungen über die Verbrennungsproducte eines Acetylenbrenners und über explosive Gemische von Acetylen und Luft mit. Er fing die Verbrennungsproducte eines Manchesterbrenners mit stark leuchtender Flamme mit der Luft zusammen in einem Gasometer auf (80 Liter des Gasgemisches in zwei Minuten); in dieser Zeit wurden 1468 ccm Kohlensäure gebildet und 1786 ccm Sauerstoff verbraucht; demnach war die Verbrennung des Acetylens eine vollkommene. Mit Hülfe eines Grisoumeters und mittelst physiologischer Versuche wurde das Verbrennungsproduct auf Spuren verbrennbaren Gases untersucht; nicht die geringste Spur eines solchen liefs sich nachweisen. — Durch Wiederholung von Le Chatelier's[2]) Versuchen wurde festgestellt, dafs ein Gemisch von 1 Vol. Acetylen und 9 Vol. Luft die stärkste Explosion hervorruft. Beim Gebrauch von Acetylen mufs man daher die explosiven Gemische dieser Luftart vermeiden.

W. A. Bone und J. Cain[3]) untersuchten die *Explosion von Acetylen* mit weniger als seinem gleichen Volum Sauerstoff. Mischungen von Acetylen mit 29 bis 95 Proc. von seinem eigenen Volum Sauerstoff lieferten bei der Explosion hauptsächlich Kohlenoxyd und Wasserstoff; Methan wird nicht in merkbarer Menge gebildet; etwas Wasserdampf und wenig Kohlensäure treten dagegen auf. Aus diesem Resultate folgt, dafs sowohl Acetylen als Methan entstehen müssen, wenn der elektrische Lichtbogen in einer Wasserstoffatmosphäre zwischen Kohlenspitzen brennt; ferner, dafs die gebildete Menge dieses Gases in den ersten 15 Minuten des Versuches schnell zunimmt und dann wieder abnimmt, bis schliefslich nach einer halben Stunde Gleichgewicht zwischen Wasserstoff, Acetylen und Methan eingetreten ist. Sowohl Acetylen als Methan wird durch den elektrischen Lichtbogen. zersetzt, bis zuletzt auch in diesem Fall Gleichgewicht eingetreten ist.

A. Frank[4]) berichtete über *Betrieb von Gasmaschinen mit Acetylen.* Ihering hat früher über die Verwendung des Acetylens als Betriebsgas interessante Ausführungen gegeben, geht aber bei seinen Berechnungen von dem unter einem Drucke von etwa 50 Atmosphären zu einer Flüssigkeit vom 0,451 spec. Gew. condensirten Acetylen aus. Frank zeigt durch Rechnung, dafs die aus

[1]) Compt. rend. 122, 832. — [2]) Daselbst 121, 1144. — [3]) Chem. News 74, 268. — [4]) Dingl. pol. J. 1896, 76.

100 kg Calciumcarbid theoretisch gewinnbaren 40,62 kg Acetylen in verflüssigtem Zustande einen Raum einnehmen entsprechend 90,06 Liter, während das zur Erzeugung dieser Menge dienende Calciumcarbid bei seinem specifischen Gewicht von 2,22 nur einen Raum von 45,04 Liter einnimmt; daher wird es richtiger sein, speciell für Maschinenbetrieb nicht Acetylen in seiner comprimirten flüssigen Form, sondern Calciumcarbid anzuwenden, dessen Transport und Aufbewahrung einfacher und gefahrloser ist. Auch sind für die Entwicklung des Acetylengases aus Calciumcarbid complicirte Apparate nicht erforderlich. Die Bedenken, welche früher bezüglich der angeblichen Giftigkeit des Acetylens gehegt wurden, haben sich als grundlos erwiesen; kleine Säugethiere konnten in einer 4 Proc. Acetylen enthaltenden Luft bis zu einer halben Stunde ohne nachtheilige Wirkung verweilen. Es stellt sich nach Frank's Berechnungen das für Kraftversorgung einer 1000 pferdigen Maschine während 25 Tagen nöthige Material bei prima Steinkohle auf 420 t netto mit 420 cbm Raumbedarf, bei comprimirtem Acetylen auf 108 t netto mit 280 cbm Raumbedarf exclusive Gefäfs, bei Calciumcarbid auf 300 t netto und 135 cbm Raumbedarf.

W. Ipatjew[1]) untersuchte die *Einwirkung von Bromwasserstoff auf Kohlenwasserstoffe der Reihe* C_nH_{2n-2}. Zu den Versuchen diente eine bei 0° gesättigte Lösung von Bromwasserstoff in Eisessig; diese Lösung (163 g mit 73 g Bromwasserstoff) wurde tropfenweise unter beständigem Schütteln zu Dimethylallen (25 g) zugesetzt, welches durch Eiswasser abgekühlt war. Aller Bromwasserstoff wurde dabei zum Kohlenwasserstoff addirt; das gebildete Bromid schied sich beim Ausgiefsen des Reactionsproductes in Eiswasser aus und wurde dann nach dem Trocknen bei 15 mm destillirt; der Hauptantheil (63 g) ging bei 74 bis 75° über und bestand aus dem bis jetzt noch nicht erhaltenen *Amylenbromid* vom spec. Gew. 1,6975 bei 0°; bei 40 bis 74° ging ein anderes Product, wahrscheinlich das ungesättigte tertiäre Bromid des Isoprenalkohols (5 g), über. Das genannte Amylenbromid lieferte durch Einwirkung von 15 proc. Pottaschelösung das bei 202 bis 204° siedende Glycol, $(CH_3)_2.COH.CH_2.CH_2OH$. Demnach addirt das Dimethylallen zwei Moleküle Bromwasserstoff und bildet *β-Dimethyltrimethylenbromid*, $(CH_3)_2CBr.CH_2.CH_2Br$, welches mit Zinkstaub erst beim Erhitzen auf 40° reagirt. — Wirkt Bromwasserstoff in oben genannter Weise auf den bei 71 bis 73° siedenden, aus dem ungesättigten Bromide, $C_6H_{11}Br$, vom Siedepunkt 138 bis 141°, durch

---

[1]) Ber. **29**, Ref. 91, nach Journ. d. russ. phys.-chem. Ges. 1895 [1], 388.

Einwirkung von alkoholischer Kalilösung bei 150° erhaltenen Kohlenwasserstoff, C_6H_{10}, ein, so zeigt die Reaction, dafs dieser Kohlenwasserstoff *Trimethylallen*, $(CH_3)_2C{=}C{=}CHCH_3$, ist. Derselbe Kohlenwasserstoff entsteht in unbedeutender Menge beim Erhitzen des Monobromids auf 175°; auch wird er beim Einwirken von pulverförmigem Aetzkali auf das Monobromid erhalten. Bromwasserstoff (75 g) in Eisessiglösung (174 g) wirkt auf Trimethylallen (28 g) ein und liefert beim Fractioniren des Productes unter 13 bis 14 mm Hexylenbromid (68 g), $(CH_3)_2.CHBr.CH_2.CHBr.CH_3$, vom Siedepunkt 78 bis 79°. *Methylisopropylacetylen*, welches den gleichen Siedepunkt 71 bis 72,5° wie Trimethylallen besitzt, liefert dagegen bei der Einwirkung von Bromwasserstofflösung ein bei 30 bis 40° übergehendes Monobromid, dem die Structur $(CH_3)_2{-}CH{-}CBr{=}CH.CH_3$ oder $(CH_3)_2{-}CH{-}CH{=}CBr.CH_3$ zugeschrieben wird und welches sich nicht in Wasser oder in concentrirter Pottaschelösung löst; aufserdem entstehen geringe Mengen eines Dibromids. Das Methylisopropylacetylen addirt demnach nur ein Molekül Bromwasserstoff und bildet ein ungesättigtes Bromid, während Trimethylallen als Hauptproduct ein gesättigtes Dibromid liefert. Bei der Einwirkung von alkoholischem Kali auf Diäthylenkohlenwasserstoffe tritt nach Faworsky Isomerisation ein; dies ist nach der oben erwähnten Untersuchung bei der Einwirkung von alkoholischem Kali auf Trimethylallen nicht der Fall.

G. Gustavson[1]) berichtete über Vinyltrimethylen und Aethylidentrimethylen. — Als Ausgangsmaterial für die Darstellung des Vinyltrimethylens diente das Tetrabromhydrin des Pentaerythrits, welches nach Tollens' und Wigand's Methode[2]) dargestellt wurde, indem jedoch nur 4 Thle. Phosphortribromid auf 1 Thl. Tetrabromhydrin angewandt wurden; das Reactionsgemisch wird zwei Stunden im Rohr im Wasserbade erhitzt, die Röhren werden dann geöffnet, um Bromwasserstoff entweichen zu lassen, und endlich 20 Stunden auf 150° erhitzt; dabei wird das Tetrabromhydrin in beinahe theoretischer Menge erhalten. *Vinyltrimethylen*, C_5H_8, eine Art Styrol der Fettreihe, entsteht, wenn gleiche Theile von Tetrabromhydrin und Zinkstaub mit verdünntem Alkohol auf 60 bis 70° erwärmt werden, und destillirt mit Alkohol über; der Kohlenwasserstoff wird durch Wasser ausgeschieden und siedet bei 40°. Die Ausbeute ist beinahe die theoretische. — Vinyltri-

---

[1]) Compt. rend. **123**, 242; J. pr. Chem. **54**, 97 u. 104. — [2]) Ann. Chem. **265**, 319.

methylen hat das spec. Gew. 0,7237 bei $\frac{18^0}{4^0}$, 0,7341 bei $\frac{0^0}{4^0}$, 0,7229 bei $\frac{20^0}{0^0}$; es vereinigt sich energisch mit Brom und bildet dabei das ***Bromid***, $C_5H_8Br_2$, welches bei 185 bis 190° siedet und beim Erhitzen mit Wasser und Bleioxyd im Rohr einen Aldehyd liefert, der beim Oxydiren mit Silberoxyd eine Säure liefert; das Silbersalz dieser Säure, $C_5H_7AgO_2$, krystallisirt in Nadeln; dieser Versuch zeigt, dafs das Bromid die Gruppe $-CHBr.CH_2Br$ enthält. Durch Oxydation mit Kaliumpermanganat liefert das Vinyltrimethylen das *Glycol*, $C_5H_8(OH)_2$, welches bei 206 bis 207° siedet, das spec. Gew. 1,094 bei $\frac{0^0}{0^0}$ und 1,059 bei $\frac{20^0}{0^0}$ besitzt und durch Oxydation mit verdünnter Salpetersäure *(α-γ)-Oxyglutarsäure* liefert; dies beweist, dafs das Glycol die Constitution $\overline{CH_2-CH_2-CH}.CHCH.CH_2OH$ besitzt. Der Kohlenwasserstoff enthält demnach nur eine doppelte Bindung. Die Molekularrefraction des Vinyltrimethylens wurde zu 23,40 (berechnet 22,6) gefunden; der Unterschied zwischen dem gefundenen und dem berechneten Werth zeigt die Analogie mit dem Styrol, bei welchem ähnliche Unterschiede gefunden worden sind. — Vinyltrimethylen verbindet sich mit Jodwasserstoffsäure; die dabei entstandene Verbindung liefert bei der Einwirkung von Kaliumhydroxyd einen mit dem Vinyltrimethylen isomeren Kohlenwasserstoff, das *Aethylidentrimethylen*, $\overline{CH_2-CH_2-C}=CH-CH_3$, welches bei 37,5° siedet und das spec. Gew. 0,7235 bei $\frac{0^0}{4^0}$ und 0,7052 bei $\frac{18^0}{4^0}$ besitzt; dieser Kohlenwasserstoff liefert mit Jodwasserstoff das *Jodid*, $\overline{CH_2-CH_2-C}J-CH_2-CH_3$, welches durch Wasser leicht unter Bildung eines bei 114 bis 116° siedenden Alkohols zersetzt wird.

W. Ipatjew. Action du brome sur les alcools tertiaires de la serie grasse[1]. — Die bisherige Darstellungsweise der Kohlenwasserstoffe der Formel C_nH_{2n-2} hatte manche Unzuträglichkeiten, indem sich meist keine einheitlichen Körper bildeten, wodurch die Ausbeute sehr verringert wurde. Verfasser hat daher eine directere Darstellungsweise gesucht und für die tertiären Alkohole wenigstens auch gefunden. Er läfst Brom direct auf die Alkohole einwirken. Dimethyläthylcarbinol wird unter Kochen langsam mit Brom ver-

[1]) Bull. soc. chim. **16**, 486—490; Ref. vom Journ. soc. phys. chim. Russ. **27**, 347.

setzt. Die entstandene schwere Schicht wird mit Natronlauge gewaschen, getrocknet und bildet eine klare, an der Luft beständige Flüssigkeit. Bei 16 mm destillirt bei 60 bis 64° ein Vorlauf, der hauptsächlich der Bromkohlenwasserstoff, $C_5H_{11}Br$, ist, der mit Kalilauge das Carbinol zurückbildet. Dann kommt die Hauptfraction von 64 bis 66°, nämlich 25 Proc. des Ganzen, ferner eine Fraction von 66 bis 118° und eine von 118 bis 120°. Die Hauptmasse hat die Dichte 1,7005 bei 0° und hat die Zusammensetzung $C_5H_{10}Br_2$. Die letzten Fractionen scheinen Gemische von $C_5H_9Br_3$ und $C_5H_{10}Br_2$ zu sein. Die Structur des Hauptproductes wurde durch Erhitzen mit Wasser und etwas Bleioxyd in geschlossenem Rohr auf 150° festgestellt, wobei sich hauptsächlich Methylisopropylketon neben etwas Methyläthylacetaldehyd bildet. Demnach ist das Bromid $(CH_3)_2CBr.CHBr.CH_3$ gemischt mit etwas $C_2H_5.CBr{<}^{CH_3}_{CH_2Br}$. Beim Behandeln mit alkoholischem Kali entsteht nun das Bromid, C_5H_9Br, das bei 180 bis 220° übergeht; die Ausbeute ist 80 Proc. Die Flüssigkeit verändert sich rasch an der Luft. Sie ist $(CH_3)_2.C:CBr.CH_3$ und ein wenig Isomeres. Mit concentrirtem alkoholischem Kali im geschlossenen Rohr auf 150° erhitzt, liefert der Körper eine bei 39 bis 41° und eine geringere bei 114 bis 118° übergehende Fraction. Erstere ist der Kohlenwasserstoff, C_5H_8, der, da er weder Kupferchlorür noch Silberlösung fällt, die Structur $(CH_3)_2C:C:CH_2$ haben mufs, also Dimethylallylen ist. Die Ausbeute ist 70 bis 80 Proc. Die höhere Fraction liefert beim Erhitzen mit 1 proc. Schwefelsäure im Rohr bei 130 bis 140° ein Silberlösung reducirendes Product, mit feuchtem Silberoxyd bildet sich etwas $C_5H_9AgO_2$. Es hat sich also der Methyläthylacetaldehyd gebildet aus dem Isomeren ${}^{CH_2Br}_{CH_3}{>}CBr.C_2H_5$ nach folgendem Schema:



$$ {}^{CHBr}_{CH_3}{>}C.C_2H_5 \longrightarrow C_2H_5.C{<}^{CH.O.C_2H_5}_{CH_3} \longrightarrow C_2H_5CH{<}^{CHO}_{CH_3}. $$

Diese Reaction ist ebenfalls ein Beweis für die Anwesenheit des Isomeren mit Brom am primären und tertiären Kohlenstoff. Aehnlich war der Reactionsverlauf bei Dimethylpropylcarbinol, das aus dem Butylchlorid mit Zinkmethyl dargestellt wurde, mit etwa 50 Proc. Ausbeute. Den Vorlauf bildete hier das tertiäre Bromid, $C_6H_{13}Br$, das mit Wasser das Carbinol regenerirt, mit alkoholischem Kali den Kohlenwasserstoff $(CH_3)_2C:CH.C_2H_5$ vom Siedepunkt 67 bis 68° liefert. Die Hauptfraction, bei 82 bis 84° und 16 mm siedend, besteht aus $(CH_3)_2.CBr.CHBr.C_2H_5$ neben etwas Iso-

meren. Die Flüssigkeit, von der Dichte 1,6196 bei 0°, verändert sich nicht an der Luft. Der Nachlauf besteht aus $C_6H_{11}Br_3$ von der Dichte 1,9972. Die Structur des Dibromids wurde wie oben bewiesen. Mit alkoholischem Kali entsteht zunächst wieder das ungesättigte Bromid, $C_6H_{11}Br$, das im geschlossenen Rohr einen Kohlenwasserstoff der Formel C_6H_{10} liefert, dessen Dichte bei 0° 0,73033 ist. Er fällt weder Kupfer- noch Silberlösung. Die Constitution des Körpers ist noch nicht bestimmt. Auch Triäthylcarbinol liefert neben wenig $C_7H_{15}Br$ und wenig Tribromheptan hauptsächlich das Dibromid von der Structur $(C_2H_5)_3CBr.CHBr.CH_3$, das bei 106 bis 109° und 20 mm übergeht. Demnach liefert die directe Einwirkung von Brom auf die tertiären Alkohole einen einfachen Weg zur Darstellung der Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n-2}. Das Brom substituirt zuerst, und dann verwandelt der entstandene Bromwasserstoff den Alkohol in Dibromid. Die Substitution erfolgt in der Methylengruppe, in der Methylgruppe nur im geringen Mafse; dies steigert sich aber mit Zunahme der Reactionstemperatur.

N. Zelinsky und M. Rudsky[1]) theilten synthetische Versuche in der Pentamethylenreihe mit[2]). Es gelang, Dimethylpentamethylen in reinem Zustande zu gewinnen. Durch Destillation der symmetrischen Dimethyladipinsäuren (50 g) in kleinen Portionen mit der doppelten Menge Calciumhydroxyd und sorgfältige Fractionirung des erhaltenen Destillats wurde das bei 145 bis 147° siedende, analysenreine Keton (16 g), $C_7H_{12}O$, erhalten, welches in Alkohol, sowie in Aether leicht löslich, in Wasser schwer löslich ist und mit Natriumbisulfit keine Verbindung liefert; in analoger Weise verhalten sich die früher beschriebenen Verbindungen: *Dimethylhexamethylenketon*[3]), *Trimethylhexamethylenketon*[4]) und *Diäthylhexamethylenketon*[5]). Durch Reduction in ätherischer Lösung mit Natrium lieferte das Keton den entsprechenden *Alkohol*, $C_7H_{14}O$, welcher in Aether und Alkohol leicht löslich und mit Wasser in jedem Verhältnifs mischbar ist; sein specifisches Gewicht bei 0° ist 0,9224; mit überschüssiger concentrirter Jodwasserstoffsäure (1,96 g) liefert der Alkohol bei 100° das entsprechende *Jodid*, welches nicht ohne Zersetzung bei gewöhnlichem Druck destillirt; wird dieses Jodid mit dem zehnfachen Volumen Jodwasserstoffsäure (1,96) auf 220° sechs Stunden lang erhitzt, so entsteht ein helles, leichtes Oel, welches nach Waschen mit Alkali und Säure und Fractioniren

[1]) Ber. 29, 403. — [2]) Vergl. Ber. 28, 780 u. 24, 4002. — [3]) Ber. 28, 781. — [4]) Daselbst, S. 2945. — [5]) Daselbst, S. 1342.

über Natrium mehrere Fractionen liefert; die Hauptfraction ging bei 92 bis 94° über und lieferte bei nochmaliger Fractionirung das *Dimethylpentamethylen*, $\overline{CH_2-CHCH_3-CH_2-CHCH_3-CH_2}$, welches eine wasserhelle Flüssigkeit von reinem Petroleumgeruch bildet und bei 93° (743 mm) siedet; sein specifisches Gewicht ist 0,7543 $\left(\frac{20^0}{4^0}\right)$, Brechungsindex $n = 1,4130$ (20°); Molekularbrechungsvermögen 32,38. Der Kohlenwasserstoff liefert durch Einwirkung von Brom und Aluminiumbromid ein krystallinisches Bromirungsproduct; rauchende Salpetersäure löst den Kohlenwasserstoff beim Schütteln unter starker Wärmeentwicklung (Unterschied von dem synthetischen Hexamethylen).

G. Krämer und A. Spilker [1]) berichteten über das Cyclopentadien im Steinkohlentheer, das Inden der Fettreihe. — Als Rohmaterial wurden die Vorläufe, wie sie aus dem Rohbenzol, sowie aus dem Compressionsproduct des Oelgases bei dessen Verarbeitung auf Reinbenzol in den Theerproductenfabriken gewonnen werden, benutzt; diese Vorläufe verändern sich durch längeres Stehen unter Erhöhung ihres Siedepunktes; durch sorgfältiges Fractioniren dieser veränderten Vorläufe in luftverdünntem Raum oder mit Wasserdampf liefs sich eine ziemlich einheitlich siedende Fraction von 160 bis 175° erhalten, aus welcher man direct durch Erhitzen in einer mit Lebel'scher Colonne versehenen 10 Liter-Metallblase mehrere Kilo der Verbindung C_5H_6, *Cyclopentadien*, tagsüber darstellt. Diese Verbindung polymerisirt sich leicht, und man wird daher vorziehen, die dimolekulare Verbindung in den Handel zu bringen, welche unbegrenzt lange Zeit unverändert aufbewahrt werden kann. *Cyclopentadien*, C_5H_6, siedet bei 41° (corr. 760 mm); spec. Gew. 0,815 $\left(\frac{15^0}{15^0}\right)$ und 0,80475 $\left(\frac{18^0}{4^0}\right)$; es ist in Wasser unlöslich, mit Alkohol, Aether, Benzol u. s. w. in jedem Verhältnifs mischbar; concentrirte Schwefelsäure oder Salpetersäure wirken unter Explosion und Verkohlung, bezw. Verbrennung ein; durch verdünnte Säuren oder Alkalien wird es verharzt; ammoniakalische Silberlösung giebt Silberspiegel. Chlor, Brom, Chlorwasserstoff und Bromwasserstoff werden schrittweise unter successivem Lösen der Doppelbindungen des Kohlenwasserstoffes addirt; dabei entstehen zwei Reihen Additionsproducte. *Monochlorcyclopenten*,

[1]) Ber. **29**, 552; vergl. JB. f. 1890, 808; Roscoe, JB. f. 1885, 663; Étard u. Lambart, Compt. rend. **112**, 945; Krämer u. Spilker, Chem. Industrie **15**, 148.

C_5H_7Cl, durch Einleiten von trockenem Chlorwasserstoff in das Cyclopentadien bei möglichst niederer Temperatur bis zur Sättigung und Fractioniren des Productes im luftverdünnten Raum erhalten, siedet bei 50° (40 mm) und bildet eine wasserhelle, stark lichtbrechende Flüssigkeit, welche sich bald unter Verharzung zersetzt: spec. Gewicht 1,0571 $\left(\frac{15^0}{15^0}\right)$. Es reagirt unter explosionsartiger Heftigkeit mit concentrirter Schwefelsäure und Salpetersäure; mit Basen, Soda und auch mit Wasser reagirt es leicht. — *Trichlorcyclopentan*, $C_5H_7Cl_3$, aus dem Monochlorcyclopentan durch Einwirkung von Chlor bei niederer Temperatur erhalten, ist nach Uebertreiben mit Wasserdampf und Fractioniren rein und bildet eine stark lichtbrechende, bei 195 bis 197° siedende, in Wasser unlösliche, in organischen Lösungsmitteln lösliche Flüssigkeit vom spec. Gewicht 1,3695 (20°). Es wird durch concentrirte Schwefelsäure oder rauchende Salpetersäure in der Kälte nicht verändert. Basen wirken unter Austritt von Chlor, bezw. Chlorwasserstoff langsam ein. — *Tetrachlorcyclopentan*, $C_5H_6Cl_4$, durch Einleiten von trockenem Chlor bei ca. — 15° in mit Chloroform verdünntes Cyclopentadien, bis die Flüssigkeit freies Chlor enthält, Uebertreiben mit Wasserdampf und Fractioniren unter Luftverdünnung als stark lichtbrechende, wasserhelle Flüssigkeit erhalten, siedet unter 15 mm bei 94° und unter 25 mm bei 103°, ist in Wasser unlöslich, in organischen Lösungsmitteln löslich und verhält sich gegen Reagentien wie das Trichlorcyclopentan. Sein spec. Gewicht ist 1,423 (15°). — *Dibromcyclopenten*, $C_5H_6Br_2$, wird durch Vermischen der Componenten in ihrem doppelten Gewicht Petroläther erhalten, indem die Bromlösung tropfenweise der stark gekühlten Kohlenwasserstofflösung hinzugefügt wird, und scheidet sich sogleich rein in nadelförmigen Krystallen aus, die aus Benzin umkrystallisirt werden und bei 45 bis 46° schmelzen; die Verbindung löst sich leicht in Benzol und Chloroform, wird aber von Alkohol und Wasser, sowie beim Aufbewahren zersetzt; sie reagirt mit Säuren und Basen; Ammoniak und Amine wirken unter Harzbildung; Brom und Chlor werden addirt. — *Tetrabromcyclopentan*, $C_5H_6Br_4$, aus der vorgenannten Verbindung in Chloroformlösung durch Addition von Brom oder einfacher direct aus dem Cyclopentadien durch Einwirkung von 4 Atomen Brom wie das Dibromcyclopenten erhalten, bildet eine schwach gelbliche Flüssigkeit vom spec. Gewicht 2,5224 $\left(\frac{15^0}{4^0}\right)$, die in ihren Eigenschaften dem Tetrachlorid gleicht; es ist nur im Vacuum unzer-

setzt destillirbar. Sowohl die erwähnten Eigenschaften als eine Bestimmung der Molekularrefraction, welche zu 36,45 gefunden wurde, zeigen, dafs dem Cyclopentadien die Formel $C_2H_2-CH_2-C_2H_2$ zukommt; die Tetraverbindungen nehmen bei höherer Temperatur auch nicht mehr Halogen auf. Die Reduction des Cyclopentadiens zu Cyclopenten bezw. Pentan gelang nicht; in alkoholischer Lösung mit Zink und Salzsäure reducirt lieferte es ein Oel, vermuthlich C_5H_{10}. — Monochlorcyclopenten liefert mit Ammoniak in wässriger Lösung eine ungesättigte Base, wahrscheinlich *Amidocyclopenten*, welche bei ca. 102 bis 104° siedet, mit Wasser mischbar ist und aus der Luft Kohlensäure anzieht; sie riecht dem Amylamin ähnlich und bildet leicht lösliche Salze; ihr *Platindoppelsalz*, $(C_5H_7NH_3Cl)_2PtCl_4$, wurde analysirt. Die Zusammensetzung und Molekulargröfse des *Dicyclopentadiens*, $C_{10}H_{12}$, sind früher von Roscoe[1]) und Étard und Lambert[2]) bestimmt worden. Diese Verbindung siedet bei ca. 170° (760 mm Zers.), erstarrt bei 32,5° und hat das spec. Gewicht 0,9766 $\left(\frac{33^0}{4^0}\right)$; bei 55 mm Druck siedet sie unzersetzt bei 95°. Molekularbrechungsvermögen: $M\frac{n-1}{d} = 68{,}44$, entsprechend $C_{10}H_{12}$, mit zwei Doppelbindungen. Das *Nitrosochlorid* des Dicyclopentadiens, $C_{10}H_{12}NOCl$, bildet sich sehr leicht durch langsames Hinzufügen eines geringen Ueberschusses von Salzsäure in 10proc. alkoholischer Lösung unter guter Kühlung zu einem Gemisch von Dicyclopentadien und Amylnitrit in äquimolekularen Mengen; das Product wird durch Auswaschen mit Alkohol oder Umkrystallisiren aus siedendem Wasser oder Chloroform gereinigt, bildet ein unkrystallinisches Pulver und ist in organischen Lösungsmitteln schwer löslich; Schmelzpunkt 182°; reagirt mit organischen Basen wie die Nitrosochloride der Terpene, besonders leicht mit Piperidin, wobei eine schön krystallisirende, bei 160° schmelzende Base entsteht. — Das *Nitrosat* des Dicyclopentadiens bildet sich durch Einleiten von salpetriger Säure in eine Lösung des Kohlenwasserstoffes in Chloroform bei — 15° und bildet glasglänzende, bei ca. 155° schmelzende Prismen. — Dicyclopentadien addirt 2 Mol. Halogen und bildet damit wenig beständige Halogenderivate; durch Erhitzen über seinen Siedepunkt wird es unter gleichzeitiger Bildung einer noch höheren molekularen Verbindung in 2 Mol. Cyclopentadien zersetzt; es

---

1) A. a. O. — 2) A. a. O.

reducirt Kaliumpermanganat leicht. Schliefslich wird auf die früher geäufserte Ansicht hingewiesen, dafs die Producte pyrogener Zersetzungen vorzugsweise secundäre Rückbildungen aus ursprünglich einfachen Spaltungsproducten sind, und es werden einige Formelbilder angegeben, welche die mögliche Auffindung eines zweiten Benzols anzeigen.

W. Markownikow. Einige Derivate des Heptamethylens und deren thermische Eigenschaften [1]). — Im Anschlufs an eine vor zwei Jahren veröffentlichte Arbeit theilt der Verfasser mit, dafs bei der Reduction von Suberon das Suberonpinakon, $C_6H_{12}C(OH).C(OH)C_6H_{12}$, namentlich in dem Falle in beträchtlicher Menge erhalten wird, wenn man in ätherischer Lösung reducirt. Das durch Waschen mit Benzin und Umkrystallisiren aus Petroläther gereinigte Pinakon schmilzt bei 75 bis 76° und ist in Alkohol, Aether, Benzol und Chloroform leicht löslich. Behandelt man das Dibromid des Suberylens, $C_7H_{12}Br_2$, mit alkoholischem Kali, so erhält man das Heptamethylenterpen oder Cycloheptanterpen, C_7H_{10}, als ein farbloses, terpentinartig riechendes Oel vom Siedepunkt 120 bis 121°. Dieser Kohlenwasserstoff vereinigt sich mit Brom- und Jodwasserstoff zu flüssigen Additionsproducten; Natrium löst sich in dem Cycloheptanterpen unter Bildung eines grauen Pulvers, aus welchem Säuren den Kohlenwasserstoff wieder abscheiden. Die Verbrennungswärmen von Suberylen, Suberylalkohol und Suberon sind von Stohmann bestimmt worden.

Halogenderivate.

Coupin. Eine neue fabrikmäfsige Darstellung von Chloroform [2]). — Sie besteht in der Reduction von Tetrachlorkohlenstoff mit Zink und verdünnter Schwefelsäure unter Erwärmen: $CCl_4 + 2H = CHCl_3 + HCl$. In dem mit Rückflufskühler versehenen Apparat bleibt auf der Zinksulfatlösung schwimmend ein Gemisch von Kohlenstofftetrachlorid und Chloroform zurück, die man durch fractionirte Destillation trennt.

S. Allain. Sulphur as a Preservative of Chloroform [3]). — Allain empfiehlt zur Conservirung von Chloroform den Zusatz von Schwefel; das Chloroform hält sich dann ohne die geringste Veränderung.

---

[1]) Ber. 29; Ref. 89 (nach Journ. russ. phys.-chem. Ges. 1895 [1], 285). — [2]) Chem. Centr. 67, I, 362—363; II, 15 (Auszug). — [3]) Chem. Soc. J. 70, 3—4; Journ. d. Pharm. [6] 2, 252—255.

D. B. Dott. The preservation of chloroform [1]. — Die Thatsache, dafs geringer Zusatz von Schwefel zum Chloroform dasselbe beständig macht, beruht wahrscheinlich darauf, dafs Schwefel als reducirendes Agens wirkt. Schwach reducirende Mittel, wie Morphin, Gallusgerbsäure, unterphosphorige Säure, verhinderten jegliche Veränderung des Chloroforms, so dafs wohl angenommen werden darf, dafs oxydable, in Chloroform wenig lösliche Substanzen eine conservirende Wirkung ausüben.

A. Rosenstiehl. Ueber die Hydrolyse des Methyljodürs [2]. — Um den zeitlichen Verlauf dieser Reaction zu verfolgen, benutzte der Verfasser Lösungen von 1 ccm oder 2,18 g Methyljodür in (der zur vollständigen Lösung ausreichenden Menge von) 160 ccm Wasser. Hierzu wurden 2,87 g Silbernitrat, d. i. 1,1 Aequivalent gefügt. Die Ausscheidung von Jodsilber fing sogleich an. Nach bestimmter Zeit wurde filtrirt und der Zersetzungsgrad sowohl durch Wägen des Jodsilbers als auch durch Titriren der freien Salpetersäure in dem mit Chlornatrium entsilberten Filtrat ermittelt. Nachstehende Tabelle enthält die Resultate:

Versuchsdauer bei 16°	Zersetztes Methyljodür		Versuchsdauer bei 25°	Zersetztes Methyljodür	
	aus dem AgJ	aus der HNO_3		aus dem AgJ	aus der HNO_3
25 Minuten . .	1,023	—	4 Stunden . .	2,02	1,79
75 " . .	—	1,28	8 " . .	2,11	2,01
14 Stunden . .	2,06	1,80			
24 " . .	2,08	1,97			
43 " . .	2,10	2,01			

Die Zersetzung verläuft anfangs schnell und verlangsamt sich gegen das Ende. Die Temperatur ist von grofsem Einflufs auf die Reactionsgeschwindigkeit. Bei 25° wurde das Maximum der Zersetzung schon nach 8, bei 16° erst nach 43 Stunden erreicht. Im Winter wurden in 20 Tagen nur 0,038 g zersetzt. In Abwesenheit von Silbernitrat geht die Reaction viel langsamer vor sich. Unter den gleichen Verhältnissen bei 16° wie im ersten Versuch zerlegte reines Wasser in 43 Stunden nur 0,014 g Methyljodür.

Victor Meyer und Wilhelm Pemsel. Notiz über eine eigenthümliche Zersetzung des Dijodacetylens [3]. — Das schon von

[1] Pharm. Journ. 1896, I, 249. — [2] Bull. soc. chim. [3], 15, 964—965. — [3] Ber. 29, 1411—1412.

Baeyer beobachtete Verwandlungsproduct des Dijodacetylens im Licht oder beim Erwärmen ist Tetrajodäthylen, C_2J_4, Prismen vom Schmelzpunkt 187°. Die Reaction ist nicht einfach $2\,C_2J_2 = C_2J_4 + C_2$, da Kohle nicht aufgefunden werden konnte, sondern nur ein schwarzes, in allen Lösungsmitteln unlösliches Pulver, das neben 70 Proc. C 16 Proc. J und 10 Proc. O enthielt. Die Umsetzung geschah im geschlossenen Rohre mit Wasser.

Alkohole.

E. Barillot. Sur le rendement des diverses espèces de bois en carbon, alcool méthylique et acide acétique [1]. — Verfasser hat versucht, die Ausbeute an Kohle, Holzgeist und Essigsäure aus verschiedenen Holzarten in rationeller Weise zu bestimmen. Die Versuche wurden in kleinen Verkohlungsretorten mit ca. 1/2 cbm des Rohmaterials ausgeführt. Die durch Titration bestimmte Säure wurde als Essigsäure berechnet. Die erhaltenen Mengen, auf 100 kg bezogen, schwankten (abgesehen von den mit Sägespänen angestellten Versuchen) für:

Essigsäure	zwischen	6,24	und	3,75 kg,
Holzgeist	„	2,15	„	1,37 Liter,
Kohle	„	25,00	„	20,62 kg.

Die beste Ausbeute an Essigsäure gab dicke Weifsbuche (gespalten), und an Holzessig ein Gemisch aus Eichenrinde, Weifsbuche und Buche zu je ein Drittel. Zur Gewinnung der Maximalausbeute mufs sehr langsam und regelmäfsig destillirt werden.

Ueber das Vorkommen von Aethylalkohol im rohen Holzgeist [2]. — Der ungenannte Verfasser wendet sich gegen die Behauptung Hemilian's, dafs der rohe Holzgeist Aethylalkohol enthalte, da das von ihm aus rohem Holzgeist erhaltene Aceton Aethylalkohol enthalten habe. Die Folgerung ist unzulässig, da Aceton nur in den ersten Fractionen, Alkohol in den letzten Fractionen enthalten sei. Der von Hemilian gefundene Alkohol stammt daher nicht aus Holzgeist. Aus von dem Verfasser in grofsem Mafsstabe ausgeführten Versuchen ergiebt sich, dafs der rohe Holzgeist überhaupt keinen Aethylalkohol enthält.

C. Christeck. Das Chininverfahren in der Spiritusfabrikation [3]. — Verfasser schlägt an Stelle der Flufssäure Chininsulfat als Anti-

---

[1]) Compt. rend. 122, 469—471. — [2]) Chemikerzeit. 20, 1015. — [3]) Biederm. Centralbl. 25, 502.

septicum vor. Die Ausbeute an Alkohol sei gut, die Gefäſse würden nicht angegriffen, auch lieſse sich das Verfahren für die Preſshefefabrikation anwenden.

Alexander Girard. Étude chimique du procédé d'épuration des alcools Bang & Ruffin [1]). — Die Methode von Bang & Ruffin zur Gewinnung von reinem Alkohol besteht darin, daſs man den Rohalkohol auf 30 Proc. verdünnt und mit schweren Kohlenwasserstoffen und zwar in der Wärme versetzt. Die Kohlenwasserstoffe lösen alle Unreinigkeiten des Alkohols auf und lassen sich schlieſslich vom Alkohol abheben. Der so gereinigte Alkohol giebt dann bei der gewöhnlichen Rectificirung eine Ausbeute von gegen 90 Proc. von auſserordentlich reinem Alkohol, der den höchsten Anforderungen genügt. Die bisherige Rectification lieferte gegen 60 Proc. viel unreineren Alkohol. Die Methode beruht darauf, daſs die Unreinigkeiten des Alkohols in warmem, verdünntem Alkohol weniger löslich sind als in kaltem und umgekehrt leichter in den Kohlenwasserstoffen in der Wärme als in der Kälte. Die frühere Behandlung mit Alkali zum Zwecke der Polymerisation der Aldehyde kann auch wegfallen.

Ed. de Cuyper. Gewinnung von reinem Spiritus [2]). — Das Verfahren beruht darauf, daſs Torf Alkohol und seine Dämpfe absorbirt, und beim Erwärmen den Alkohol wieder abgiebt unter Zurückbehaltung des Fuselöls und der sonstigen Verunreinigungen. Die Ausführung ist damit gegeben.

Dr. Hanow. Ueber Fortschritte in der Spiritus- und Preſshefe-Fabrikation [3]). — Nach Simonson sind für die Verarbeitung von Sägespänen, Holzmasse etc. auf Spiritus die besten Bedingungen folgende: 1 Thl. Rohmaterial ist mit 5 Thln. Schwefelsäure von 0,5 Proc. $^1/_2$ Stunde lang unter 9 Atm. Druck zu erhitzen. 1 kg Sägespäne liefert dabei 65 ccm Alkohol. Das Effront'sche Verfahren mit an Fluſssäure gewöhnter Hefe ohne Milchsäuregährung wird im Groſsen derart betrieben, daſs zu der 23° warmen Hauptmaische verdünnte Fluſssäure zugegeben wird, so daſs im Ganzen 4 g reine Fluſssäure auf 1 hl kommt. Die Temperatur wird auf 22° gehalten. Die Ausbeute ist gut. Kunsthefe erzeugt man nach Moller auf elektrolytischem Wege, indem ein Strom von gewisser Stärke (bis 5 Amp.) nur gewisse Sproſs- und Spaltpilze tödtet. Die so erhaltene Hefe ist sehr rein und der mit ihrer Hülfe erzeugte Alkohol fuselfrei. Zur Unterschei-

---

[1]) Mon. scientif. [4] 10, 51. — [2]) Chemikerzeit. 20, Rep. 826. — [3]) Daselbst, S. 897—900.

dung von Bier- und Prefshefe hat Bau sein Kupferreductionsverfahren weiter ausgebildet, während Herzfeld den Nachweis durch Messen der beim Vergähren entwickelten Kohlensäure führt. Béla von Bitto giebt einige Alkoholreactionen an. Alkohole enthaltende Lösungen nämlich werden bei Zusatz von 5 Proc. Methylenblaulösung und etwas Alkalipolysulfid roth bis violett gefärbt, bei Abwesenheit von Alkohol tritt bläulichgrüne Färbung ein. Die Reaction wird durch Anwesenheit von dreiatomigen Alkoholen, Säuren und aromatischen Körpern nicht beeinflufst.

Ueber Fortschritte in der Spiritusfabrikation [1]). — Der Ilges-Automat zur directen Darstellung von Feinsprit ergab vorzügliche Resultate, sobald die Temperatur der Hauptgährung 24° R. nicht übersteigt und die Nachgährung unter 22° gehalten wird. Die quantitative Bestimmung der Zuckerarten mit alkalischer Kupferlösung ist nach Kusserow deshalb ungenau, weil die genaue Einhaltung der Siededauer, sowie der Reductionstemperatur mangelhaft ist. Er schlägt die Benutzung eines Erlenmeyer-Kolbens vor, in dem man das Kochen durch Zusatz kalten Wassers rasch unterbricht. Kjeldahl führt die Ungenauigkeit der Bestimmungen auf die Oxydationsfähigkeit des Kupferoxyduls durch Luftsauerstoff zurück. Je nachdem man in offenen, flachen oder tiefen Gefäfsen arbeitet, erhält man sehr verschiedene Zahlen. Auch die Concentration der Kupferlösung beeinträchtigt die Zahlen. Er schlägt daher Anwendung von sehr verdünnten Kupferlösungen unter möglichstem Luftabschlufs durch Einleiten von Wasserstoff vor. Als Reagens auf Zucker (Rohr- oder Fruchtzucker) ist Resorcin vorgeschlagen, das mit etwas Salzsäure beim Kochen der Zuckerlösung Rothfärbung hervorruft, die je nach dem Gehalt zwischen Rothgelb und Carminroth schwankt. Milchzucker giebt diese Färbung nicht. Alkalische Kobaltlösung färbt Rohrzucker tiefviolett, Glucose blau, das bald schmutziggrün wird. Die Reaction gestattet 1 Thl. Rohrzucker neben 9 Thln. Glucose zu erkennen. Farbstoffe, Gummi und Dextrin müssen vorher aus der Lösung entfernt werden. Asaprol giebt in salzsauren Eiweifslösungen einen beim Kochen nicht verschwindenden Niederschlag, während derjenige von Albumosen, Peptonen und Pepsin sich in der Hitze wieder löst. Nach Mittelmeier zerfällt das Stärkemolekül durch Diastase in 2 Mol. Amylodextrin, die chemisch verschieden sind, da sie verschieden schnell weiter zersetzt werden, wodurch auch das gleichzeitige Auftreten von Zucker neben Dextrinen erklärt

[1]) Dingl. pol. J. 301, 163—167 u. 185—190.

wird. Er isolirte ein leicht lösliches Osazon einer Biose von der Zusammensetzung des Maltosazons, das sich von diesem durch seine Unfähigkeit zu krystallisiren unterscheidet. Die Gallerte schmolz bei 145 bis 148°. Die zugehörige Biose bezeichnet er als Metamaltose. Lintner wendet sich gegen die Ergebnisse einer Arbeit von Brown und Morris über die Nichtexistenz der Isomaltose. Die von Jenen angeführten Amyloine sind entweder Isomaltose oder Gemische von solchen mit Dextrinen. Die von Herzfeld beschriebene Octacetylmaltose stellten Ling und Baker durch Kochen von Maltose mit Essigsäureanhydrid und wasserfreiem Natriumacetat dar als prismatische Nadeln vom Schmelzpunkt 158 bis 159°, die Eigenschaften stimmten mit den von Herzfeld angegebenen überein.

M. Klar. Bericht über Spiritus, Spirituspräparate etc. für das Betriebsjahr 1895 [1]). — Aether wird zu anästhetischen Zwecken in absoluter Reinheit dargestellt durch Destillation über Natrium. An Stelle von Natrium liefse sich mit Vortheil das amalgamirte Aluminium von Wislicenus anwenden. Zur quantitativen Bestimmung von Formaldehyd erwies sich die acidimetrische Methode als die beste: nämlich Zusatz von Normal-Ammoniak und Rücktitrirung des nicht als Hexamethylentetramin gebundenen Ammoniaks. Die anderen Methoden mit Hydroxylamin, Anilin etc. sind nicht von gleicher Schärfe. Die Bestimmung der Acetaldehyde im Wein geschieht auf colorimetrischem Wege mit fuchsinschwefliger Säure nach Schiff. Chloroform wird in absoluter Reinheit auf elektrolytischem Wege dargestellt, indem in eine 20 proc. kochende Kochsalzlösung ein elektrischer und ein Acetonstrom geleitet werden. Die Darstellung mit Zink und Salzsäure aus Tetrachlorkohlenstoff, welch letzterer durch Chloriren von Schwefelkohlenstoff hergestellt wird, ist ohne technische Bedeutung. Für Jodoform scheint in Jodoformin und Jodoformal ein Ersatzproduct gefunden zu sein. Jodoformin ist das Condensationsproduct von Jodoform und Hexamethylentetramin in Alkohol, ein weifses Pulver, aus dem schwache Säuren oder Alkalien Jodoform frei machen. Chloräther wird jetzt frei von Aether dargestellt. Zur Beurtheilung hierfür ist die Bestimmung der kritischen Temperatur sicherer als die des Siedepunktes. Aetherhaltiges Bromäthyl unterscheidet sich von reinem durch Versetzen mit concentrirter Schwefelsäure; ersteres erwärmt sich dabei, reines dagegen nicht.

---

[1]) Chemikerzeit. 20, 141—145 u. 159—162.

W. Spring. Ueber die Farbe der Alkohole im Vergleich mit der Farbe des Wassers [1]). — Die Alkohole wurden in Schichten von 26 m Dicke untersucht. Als Vergleichsschicht diente eine solche von Wasser. Die rein blaue Farbe desselben geht beim Methylalkohol in eine grünstichige über, Aethylalkohol hat eine ähnliche, aber stumpfere Nuance, während Amylalkohol grüngelb ist. Mit höherem Molekulargewicht wird die Farbe reiner gelb. Der Widerstand der Alkohole gegen das Durchlassen des Lichtes wird mit steigendem Molekulargewicht geringer und ist immer geringer als der des Wassers.

H. P. Barendrecht. Zur Alkoholhydratfrage [2]). — Verfasser versuchte aus Alkoholwassergemischen die Hydratexistenz durch Ausfrierenlassen nachzuweisen. Sämmtliche Ausfrierungen bei Gemischen von bis 75 proc. Alkohol waren jedoch nur Eis, dem noch etwas alkoholhaltige Mutterlauge anhaftete.

X. Rocques. Ueber die Veränderungen der Branntweine beim Altwerden [3]). — Die fremden flüchtigen Stoffe nehmen beim Altwerden von Branntwein zu, ebenso die Oxydationsproducte, wie Aldehyde und Säuren auf Kosten der Aether und höheren Alkohole. Die scheinbare Zunahme derselben erklärt sich aus der allmählich eintretenden Concentration der gesammten Flüssigkeit. Auch das Verhältnifs der höheren Alkohole zu den Estern nimmt zu.

H. W. Hillger. Aluminiumalkoholate [4]). — Einwirkung einer alkoholischen Mercurichloridlösung auf Aluminium führt zur Bildung eines Aluminiumalkoholats. Die Masse erwärmt sich unter Gasentwicklung. Schliefslich wird fractionirt destillirt, wobei das Alkoholat nach dem Quecksilber übergeht. Es hat wahrscheinlich die Formel $Al(OC_2H_5)_2OH$. Eine gleiche Reaction wurde mit Zinntetrachlorid hervorgerufen und auf verschiedene Alkohole ausgedehnt. Die Untersuchung soll erweitert werden.

Ferd. Tiemann und Paul Krüger. Ueber ein Verfahren zur Reinigung von Alkoholen [5]). — Das Verfahren, welches sich hauptsächlich auf die Reinigung der Terpenalkohole bezieht, aber auch auf andere ausgedehnt werden kann, besteht darin, den Alkohol mit Natrium in das Natriumalkoholat überzuführen, daraus mit Phtalsäureanhydrid das phtalestersaure Natrium darzustellen

[1]) Zeitschr. anorgan. Chem. 12, 233—260. — [2]) Zeitschr. physik. Chem. 20, 234—241. — [3]) Ref. Chemikerzeit. 20, Rep. 276; Ann. Chim. anal. appl. 1, 385. — [4]) Chem. Centr. 67, II, 468. (Amer. Chem. J. 18.) — [5]) Ber. 29, 901—903.

und letzteres mit alkoholischem Kali in der Kälte zu verseifen. Die Alkohole fallen dann bei Wasserzusatz aus der alkoholischen Lösung als Oele aus. Das Verfahren ist jedoch nichts weniger als quantitativ.

Arthur Richardson and Emily C. Fortey. Action of Light on Amyl-Alcohol [1]. — Sonnenlicht bewirkt in reinem Amylalkohol bei Gegenwart von Sauerstoff, einerlei ob Wasser anwesend ist oder nicht, die Bildung von Wasserstoffsuperoxyd. Daneben entsteht Valeriansäure; Kohlensäure tritt dagegen nicht auf. Die Einwirkung der Wärme dagegen bildet in keiner Weise Wasserstoffsuperoxyd. Versuche, dieselbe Erscheinung bei den niederen Alkoholen hervorzurufen, führten zu negativen Resultaten.

Arthur Richardson and Emily C. Fortey. Note on the Action of Light on Ether [2]. — Selbst der auf das Sorgfältigste getrocknete Aether liefert, mit Sauerstoff dem Sonnenlicht ausgesetzt, Wasserstoffsuperoxyd neben Aldehyd und Essigsäure; die Reaction tritt schon bei 0° ein. Wärme ohne Sonnenlicht verändert den Aether so gut wie gar nicht.

A. Brochet. Action du chlore sur l'alcool propylique normal [3]. — Beim Chloriren des normalen Propylalkohols in der Kälte ist zur Trennung der beiden Schichten Einwirkung des Sonnenlichtes nöthig. Während die obere Schicht aus Wasser, Salzsäure, unverändertem Alkohol und etwas Chlorpropylaldehyd besteht, ist die untere nur Dichlorpropyloxyd, $CH_3.CHCl.CHCl.OC_3H_7$. Das Oxyd siedet gegen 176°, hat die Dichte 1,129 und ist mit allen Lösungsmitteln mischbar. Es reducirt ammoniakalische Silberlösung, alkalische Permanganat- und Fehling's Lösung. Durch Kochen mit Wasser zersetzt es sich in α-Chlorpropylaldehyd und Propylchlorpropional: $2CH_3.CHCl.CHCl.O.CH_2.CH_2.CH_3 + H_2O = CH_3.CHCl.CHO + CH_3.CHCl.CH(OC_3H_7)_2 + 2HCl$. Aufserdem bildet sich noch regelmäfsig eine Mischung von Aldehyd mit Monopropylchlorpropional, welche bei 106 bis 109° constant siedet und beim Kochen mit Bisulfit den Aldehyd abgiebt. Der α-Chlorpropylaldehyd ist nur schwer wasserfrei zu erhalten, man mufs ihn rasch über Schwefelsäure abdestilliren. Er ist eine Flüssigkeit von scharfem Geruch und mit den meisten Lösungsmitteln mischbar. Er ist stark reducirend und färbt Rosanilinbisulfit. Zum Beweis der α-Stellung des Chlors wurde

[1]) Chem. Soc. J. 69, 1349—1352. — [2]) Daselbst, S. 1352—1355. — [3]) Bull. soc. chim. 15, 10—16.

mit alkalischer Permanganatlösung oxydirt, wobei sich Salzsäure, Kohlensäure und Essigsäure bildet. Der Aldehyd polymerisirt sich fast nicht in Contact mit Schwefelsäure oder Salzsäure. Das Dipropyl-α-chlorpropanal bildet sich beim Kochen des Dichlorpropyloxyds mit Wasser oder besser mit schwachem Alkali. Es bildet eine farblose, bewegliche Flüssigkeit, unlöslich in Wasser, aber mit den meisten organischen Lösungsmitteln mischbar. Es siedet bei 202°, reducirt nicht. Aufserdem entsteht bei der Chlorirung des Propylalkohols noch gegen Ende der Operation ein Körper, der sich in Krystallen absetzt, die gegen 180° schmelzen und nach Campher riechen. Der Körper ist Hexachloräthan. Er bildet sich auch bei der Chlorirung der anderen Alkohole.

A. Brochet. Influence de l'acidité sur les oxydations d'alcools [1]. — Einwirkung von Chlor auf Isobutylalkohol liefert α-Chlorisobutylaldehyd, der sich mit dem überschüssigen Alkohol zum Oxyd condensirt und den Aldehyd nur zur Hälfte regeneriren läfst. Um diese Nebenwirkung der Salzsäure zu vermeiden, wurde in sehr verdünnter wässriger Lösung gearbeitet. Hierbei bildet sich hauptsächlich der Isobutylchlorisobuttersäureester, $(CH_3)_2CCl.COO.C_4H_9$, vom Siedepunkt 183°. Daneben noch Aceton und verschiedene andere Säuren. In alkalischer Lösung nimmt die Einwirkung von Chlor einen ähnlichen Verlauf. Bei Anwendung von Natriumhyposulfit bildet sich ebenfalls das Isobutyrat. Zur Darstellung des Aldehyds mufs man in stark saurer Lösung arbeiten, einerlei ob man mit Chlor oder Chromsäure arbeitet. Die Ausbeuten an Aldehyd oder den entsprechenden Aethern variiren in dem Mafse, wie das Gemisch mehr oder weniger sauer ist. Die beste Ausbeute an Aldehyd erhält man, wenn man den Alkohol mit Säure versetzt und dann das stark saure Chromsäuregemisch einträgt. Die Ausbeute an Aldehyd ist dann sehr gut.

A. Brochet. Action du chlore à chaud sur l'alcool isobutylique [2]. — Die Einwirkung von Chlor in der Wärme auf Isobutylalkohol ist sehr complicirt. Hauptsächlich entsteht Diisobutylmonochlorisobutyrat, das sich dann in den Aldehyd und den Aether der Säure zersetzt. Daneben entstehen verschiedene Säuren, darunter die Methylacrylsäure, welche sich beim Fractioniren des Reactionsgemisches polymerisirt und als weifses Pulver niederfällt. Bei weiterer Einwirkung von Chlor entsteht der Dichlorisobutylaldehyd vom Siedepunkt 123° und der Ester der Dichlorisobuttersäure vom Siedepunkt 229°. Daneben bildet sich wieder

[1]) Bull. soc. chim. 15, 16—20. — [2]) Daselbst, S. 20—22.

das Hexachloräthan und mehrere Gase, wie Chlormethyl, Kohlenoxyd, Kohlensäure. Chlorgas und die Alkoholdämpfe reagiren im Sonnenlicht unter Entflammung. Trichloraldehyde sind auf diesem Wege nicht zu erhalten.

Erwin Oberreit. Darstellung des Diallyläthylalkohols [1]). — Die Diallylessigsäure wird in ihr Ammonsalz und dann im geschlossenen Rohr bei 230 bis 260° in das Diallylacetamid, $(C_3H_5)_2CH.CONH_2$, übergeführt. Das Amid bildet lange Nadeln vom Schmelzpunkt 82,5° und Siedepunkt 265°. Phosphorpentachlorid bildet daraus das bei 186 bis 188° siedende Nitril, $C_7H_{11}CN$, das sich in alkoholischer Lösung durch Natrium leicht zum Diallyläthylamin reducirt; ätzende Flüssigkeit vom Siedepunkt 167°. Sein Chlorhydrat wurde in wässriger Lösung mit Silbernitrit in das Nitrit umgesetzt, das seinen Stickstoff erst bei 80° abgiebt unter Bildung des Diallyläthylalkohols, $(C_3H_5)_2CH.CH_2OH$, Oel vom Siedepunkt 170 bis 173°, das mit Wasser mischbar ist und Brom addirt.

H. Fournier. Sur les éthers d'alcools allylés secondaires [2]). — Diese Alkohole liefern mit Phosphorpentachlorid bei 0° Ester der Salzsäure, welche sich alle beim Destilliren zersetzen; mit Schwefelsäure bei —15° entstehen Ester, deren Baryumsalze sehr unbeständig sind. Ihre Ester mit den organischen Säuren entstehen bei Einwirkung des Alkohols auf das Anhydrid oder Chlorid der Säure. Die Anwendung von letzterem ist vorzuziehen wegen der leichteren Trennung durch fractionirte Destillation. Der Aethylallylcarbinolester der Propionsäure siedet bei 168 bis 170°, derjenige der Isovaleriansäure bei 196 bis 198°, der Benzoësäure bei 259 bis 261°, der Salzsäure bei 120 bis 123° unter Zersetzung. Die Isobenzylallylcarbinolester der entsprechenden Säuren haben die Siedepunkte 195 bis 197°, 220 bis 222°, 274 bis 277°. Der Salzsäureester wurde nicht dargestellt. Isopropylallylcarbinol liefert die Ester vom Siedepunkt 178 bis 180°, 205 bis 207°, der Ester der Benzoësäure wurde nicht dargestellt, der Salzsäureester siedet bei 125 bis 130° unter Zersetzung.

E. Charon. Formation et étherification de l'alcool crotonilique [3]). — Crotonaldehyd liefert bei der Reduction durch ein Kupfer-Zinkpaar hauptsächlich (60 Proc.) ein Pinakon, etwas Butyraldehyd und 25 Proc. Crotonalkohol. Butylalkohol bildet sich nicht, dagegen ist immer etwas Paraldehyd vorhanden, der

---

[1]) Ber. **29**, 2005—2007. — [2]) Bull. soc. chim. 15, 884—889. — [3]) Compt. rend. **123**, 250—252.

von der Darstellung des Crotonaldehyds kommt. Das Resultat wird durch gröfsere oder geringere Verdünnung wenig geändert. Die Ester der Crotonalkohole mit den verschiedenen Fettsäuren bilden sich beim Erhitzen des Alkohols mit dem Anhydrid auf 150°. Aus den Chloriden bilden sie sich nicht, weil dabei der meiste Crotonalkohol Salzsäure anlagert; daneben entsteht zugleich etwas Crotonylchlorid, $CH_3.CH:CH.CH_2Cl$, vom Siedepunkt 77°. Die Ester riechen ähnlich wie die entsprechenden Butylester. Dargestellt wurden die Ester der Ameisensäure, Siedepunkt 112°, der Essigsäure, Siedepunkt 130 bis 131°, der Propionsäure, Siedepunkt 150 bis 151°, der Isobuttersäure, Siedepunkt 158 bis 159°, und der Isovaleriansäure, 178 bis 179°.

Erwin Oberreit. Bromwasserstoffaddition an Diallylaceton [1]. — Diallylaceton wird durch Reduction mit Natrium in ätherischer Lösung in den bei 184 bis 185° siedenden Diallylisopropylalkohol, $(C_3H_5)_2CH.CHOH.CH_3$, übergeführt. Schon in der Kälte, besser beim Erwärmen, addirt dieser Alkohol 2 Mol. Bromwasserstoff. Die Hydroxylgruppe in diesem Dibrom-dipropylisopropylalkohol läfst sich mittelst Phosphorpentabromid leicht gegen Brom austauschen. Durch Kochen mit Zinkstaub und Alkohol liefert der Alkohol ein Gemenge, aus dem eine Fraction (I) bei 137 bis 140° und eine solche (II) bei 158 bis 160° isolirt werden konnte. Die Fraction (I) ist nach Analyse und Molekularrefraction der Kohlenwasserstoff C_9H_{20}, das Dipropyläthylmethan, ein Oel vom Siedepunkt 138 bis 139°. Die Fraction (II) ist ein gesättigter alkoholartiger Körper von der Zusammensetzung $C_8H_{16}O_4$ und dem Siedepunkt 158 bis 159°. Er konnte aus Mangel an Substanz nicht näher untersucht werden.

R. Lespieau. Sur le dibromo 1-3-propène [2]. — Einwirkung von Phosphorsäureanhydrid auf symmetrisches Dibromhydrin führt neben Tribromhydrin zum β-Epidibromhydrin, $CHBr=CH-CH_2Br$ (Dibrom-(1,3)-propen), eine scharfe Flüssigkeit von der Dichte 2,097 bei 0°, dem Schmelzpunkt —52° und dem Siedepunkt 155 bis 156°. Durch Behandeln mit Kaliumacetat und Eisessig entsteht ein Monoacetin vom Siedepunkt 175 bis 177°, das bei Verseifung einen Bromallylalkohol, $CHBr=CH-CH_2OH$, liefert, eine bei 169 bis 170° siedende Flüssigkeit von der Dichte 1,59 bei 0°. Sein Methyläther siedet bei 127°, sein Aethyläther bei 145°. Einwirkung von Brom auf den Methyläther führt aufser zu Additionsproducten auch zu der Säure $CHBr=CH-COOH$,

[1]) Ber. **29**, 2002—2005. — [2]) Compt. rend. **123**, 1072—1073.

β-Bromacrylsäure, vom Schmelzpunkt 140°. Mit trocknem Kali gehen die Körper leicht in ihre Acetylenderivate über. Mit Cyankalium entsteht das Nitril, $CHBr=CH-CH_2-CN$, vom Siedepunkt 95 bis 98° bei 23 mm, das von rauchender Salzsäure bei 100° zu einer Bromcrotonsäure, $CHBr=CH-CH_2-COOH$, vom Schmelzpunkt 58 bis 59°, verseift wird.

Edward Haworth and William Henry Perkin jun. Note on the Preparation of Glycol [1]). — Um zu gröſseren Mengen Glycol zu gelangen, führten Verfasser mehrere Zersetzungen von Aethylenbromid und Pottasche in demselben Kolben aus, indem sie am Morgen immer nur die Flüssigkeit von auskrystallisirtem Bromkalium trennten. Die Krystalle wuschen sie mit Aethylalkohol, den sie zum Aufnehmen des Rückstandes vom Destillat von Neuem benutzten. Sie stellten auf diese Weise bis einen Liter Glycol in demselben Kolben dar. Das Abdampfen geschah sehr langsam; sobald der Rückstand dickflüssig zu werden anfing, wurde er mit Methylalkohol aufgenommen. Beim langsamen Eindampfen schied sich Bromkalium ab, das wiederholt entfernt wurde. Schlieſslich wurde das Glycol überdestillirt. Die Ausbeute betrug 50 bis 60 Proc. der Theorie. Das abdestillirte Wasser wird zu einer neuen Operation benutzt. Aus den dem Rückfluſskühler vorgelegten Waschflaschen mit Brom läſst sich noch eine beträchtliche Menge Tribrommethylen, $CH_2Br.CHBr_2$, in reinem Zustande gewinnen.

Louis Henry und Paul Henry. Sur la préparation du glycol éthylenique [2]). — Die bis jetzt gebräuchlichen Methoden zur Darstellung des Aethylenglycols sind ebenso zeitraubend wie unvortheilhaft. Die Ausbeute ist gering und es bedarf öfterer Destillationen, um das Product rein zu erhalten. Verfasser haben daher die indirecte Darstellungsweise von Wurtz, Ueberführung von Aethylenbromür in das Diacetat und Verseifung desselben zum Glycol, genauer studirt und sind zu einer ebenso bequemen wie vortheilhaften Darstellungsweise gelangt. Sie operiren im Autoclaven. 1 Mol. Aethylenbromür und 2 Mol. getrocknetes Natriumacetat werden mit so viel 90proc. Methylalkohol gemengt, als nöthig ist, um die Reactionsproducte zu lösen. Die Reaction verläuft in zwei Phasen. Zuerst bildet sich, verhältniſsmäſsig rasch, das Aethylen-Diacetat bei etwas über 100°; dann tritt das Diacetat mit dem Methylalkohol in Reaction unter Bildung von Glycol. Die Temperatur steigt rasch auf 160° und die Operation währt

[1]) Chem. Soc. J. 69, 175—177. — [2]) Belg. Acad. Bull. 32, 402—417.

etwa 3 bis 4 Stunden. Nach dem Erkalten destillirt man das Reactionsgemisch ab, wobei nach einem Vorlauf unter 100° das Glycol ganz rein bei gegen 195° übergeht. Die Ausbeute beträgt mindestens 90 Proc. Der Methylalkohol läfst sich auch durch Aethylalkohol ersetzen; die Ausbeute ist jedoch geringer und die fractionirte Destillation weniger einfach.

F. Jean. Das Glycerin und der Magnesit in der Stearinfabrikation [1]). — Anwendung von Magnesit an Stelle von Kalk bei der Verseifung der Fette unter Druck soll die Ausbeute sehr erhöhen und ein reineres Product liefern, doch sind die Resultate nicht einwandsfrei. Poulain und Michand verseifen mit Zinkoxyd oder Zinkstaub, wobei die Ausbeute an Glycerin 6 Proc. beträgt. Die Zinkseifen brauchen nicht zerlegt zu werden, da das Zink als Zinknatronsalz in die Waschwasser geht. Die Extraction des Glycerins aus den Unterlaugen geschieht nach Droux und Depouilly mit Oelsäure in Gegenwart von Kohlensäure bei 170 bis 175°. Die sich hierbei bildenden Glyceride sind in Wasser unlöslich und daher leicht zu trennen, sie werden dann von Neuem verseift.

J. Zaharia. Action du chlore sur la glycérine en presence de l'iode [2]). — Um zu chlorirten Glycerinen zu gelangen, hat Verfasser auf ein Gemisch von 100 g Glycerin und 5 g Jod einen Chlorstrom einwirken lassen während 60 Stunden. Die abziehenden Gase wurden zum Theil condensirt und lieferten aufser Salzsäure eine schwere Flüssigkeit von angenehmem Geruch. Mit Sodalösung gewaschen und der Destillation unterworfen, geht gegen 199 bis 201° Hexachlorpropanon über. Das Haupteinwirkungsproduct scheidet beim Eingiefsen in Wasser ein unlösliches Oel ab, das im Vacuum vergeblich zu fractioniren versucht wurde, beim Abtreiben mit Wasserdämpfen aber Chloroform bildete. Die wässrige Lösung ergiebt beim Ausäthern hauptsächlich einen bei 140 bis 170° (bei 45 mm) übergehenden Körper, der, umkrystallisirt und vom Krystallwasser befreit, bei 124° schmilzt und sich als Trichlormilchsäure erwies, trotz der Differenz der Schmelzpunktangaben (Pinner 105 bis 110°, Anschütz 115 bis 118°). Der Grund hierfür liegt nach dem Verfasser darin, dafs den früheren Autoren der Krystallwassergehalt entgangen ist; wenigstens wird er nirgends erwähnt. Identificirt wurde die Säure durch ihre Phenylhydrazin- und ihre Hydroxylaminverbindung. Aufserdem

---

[1]) Deutsche Chemikerzeit. 11, 142—143 (Ref.) — [2]) Bull. soc. chim. 16, 233—234 (nach Bull. soc. rom. 9—10).

enthält die wässrige Lösung noch Oxalsäure, Ameisensäure und einen Körper, der Fehling's Lösung reducirt und sich mit Phenylhydrazin verbindet. Aus dieser Verbindung hat der Verfasser einen Körper isolirt, der in Alkohol unlöslich ist, aus Essigester in Nadeln krystallisirt und gegen 255° unter Zersetzung schmilzt. Die Untersuchung über diesen Körper dauert fort.

O. Mundorff[1]) beschrieb einige *Salze der Glycerinphosphorsäure*. Die *Glycerinphosphorsäure*, $PO(OH)_2OC_3H_5(OH)_2$, welche durch Einwirkung concentrirter Phosphorsäure auf Glycerin dargestellt wird, bildet leicht Salze. Das *Kalium-* und *Natriumsalz* sind nur in concentrirter, 50 proc. Lösung bekannt, das *Calcium-* und *Magnesiumsalz* bilden weifse Pulver, das *Eisensalz* goldglänzende Blättchen. Das Calcium-, Magnesium- und Eisensalz lösen sich in Wasser erst bei 50 bis 60° klar auf, diese Lösungen trüben sich aber wieder bei höherem Erhitzen. Alle Salze der Glycerinphosphorsäure sind in 96 proc. Alkohol und Aether unlöslich, löslich aber in Glycerin. Das Kalium- und Natriumsalz geben mit Silbernitrat einen weifsen, bald rothbraun werdenden, mit Ammoniummolybdat in salpetersaurer Lösung einen in der Wärme gelben Niederschlag, das Calcium- und Magnesiumsalz mit ersterem einen rothbraunen, sich schwärzenden Niederschlag, mit letzterem eine gelbe Färbung, das Eisensalz mit letzterem einen in der Kälte weifsen Niederschlag. Die Löslichkeit des Calciumsalzes wird durch einen Zusatz von etwas Citronensäure sehr erhöht. Glycerinphosphorsaures Eisen wird aus einem tanninhaltigen Wein von ca. 15- bis 20 proc. Alkoholgehalt vollständig niedergeschlagen. Alkalien und basische Salze wirken zersetzend auf die Glycerinphosphate ein.

Delage und Gaillard[1]) veröffentlichten eine Vorschrift zur *Darstellung von glycerinphosphorsaurem Calcium*. Zu dem Ende wird Glycerin ($1^1/_2$ Thle.) mit Phosphor (1 Thl.) langsam auf 120° erhitzt, bis die Masse zu sieden beginnt und die Temperatur auf 170 bis 190° steigt und die Erhitzung beendet, wenn Acroleïndämpfe sich zu entwickeln beginnen und die Masse dunkelbraun und syrupdick geworden. Die erkaltete, kleisterartige Masse wird in Portionen von je 30 g mit je 50 g gefälltem Calciumcarbonat und 500 ccm Wasser versetzt und nach beendeter Kohlensäureentwicklung vom Tricalciumphosphat abfiltrirt. Aus dem Filtrat wird durch Zusatz von Alkohol das *Calciumglycerophosphat* als flockiger Niederschlag gefällt, für welches die Formel $PO_4CaC_3H_5$

---

[1]) Chem. Centr. 67, II, 125.

$(OH_2) . H_2O$ angenommen wird und welches in Wasser (10 Thln.) löslich, bei Gegenwart von Alkohol aber unlöslich ist.

R. Lespieau. Sur l'hexadiinediol [1]. — Zur Darstellung des Biacetylenglycols (Hexandiin-diol) wurde die Kupferverbindung des Propargylalkohols mit Ferricyankalium oxydirt und das Product mit Aether extrahirt. Der Körper vom Schmelzpunkt 111 bis 112° ist weiſs, erwärmt oder im Lichte färbt er sich röthlich, löst sich in Wasser, Alkohol, Aether, Essigsäure; die Lösungen setzen im Sonnenlichte Flocken ab; erwärmt, zersetzt sich der Körper lebhaft; er addirt 4 Atome Brom bei 15° in Chloroform. Zum Beweis der Glycolnatur wurde das Diacetat aus dem Anhydrid mit etwas Chlorzink dargestellt. Schmilzt bei 35°. Den Dimethyläther des Glycols erhält man analog aus dem Methylpropargylalkohol. Flüssigkeit, schmilzt nach dem Erstarren bei 9° und siedet bei 104 bis 105° bei 12 mm Druck. Addirt ebenfalls nur 4 Atome Brom.

Fouyes-Diacon. Action du bichlorure de mercure sur les alcools [2]. — Auſser auf Glycerin wirkt Sublimat auch auf die einatomigen Alkohole, ebenso wie auf die mehratomigen, wie Mannit, oxydirend ein. Während Alkohol beim Kochen mit Sublimat glatt den Acetaldehyd liefert, wird Mannit allein oder in concentrirter Lösung zu energisch, in verdünnter Lösung zu schwach oxydirt, um die Mannitose in isolirbaren Mengen zu erlangen. Die verschiedenste Aenderung der Versuchsbedingungen führte bis jetzt nicht zum Ziel.

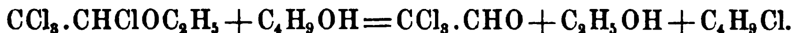
L. Perdrix. Action du permanganate de potasse sur les alcools polyatomiques et leurs dérivés [3]. — Durch quantitative Ausführung von Oxydationen von mehratomigen Alkoholen glaubt der Verfasser ein Mittel gefunden zu haben zur Bestimmung ihrer Constitutionen. Die Resultate seiner Versuche haben bestimmte Beziehungen zwischen den Functionen der Körper und dem Oxydationsverlauf ergeben. Die Oxydationen wurden mit Permanganat in saurer Lösung ausgeführt. Die entwickelte Kohlensäure wurde über Kali aufgefangen. Die Ameisensäure wurde nach Duclaux bestimmt.

A. Pergami. Wirkung der Alkohole auf Tetrachloräther [4]. — Verfasser bereitete neue Trichloracetale, indem er den Tetrachloräther, $CCl_3.CHCl.OC_2H_5$, von Henry [5]) mit Alkoholen

---

[1]) Compt. rend. 123, 1295—1296. — [2]) Bull. soc. chim. 15, 762—763. — [3]) Compt. rend. 123, 945—948. — [4]) Gazz. chim. ital. 26, II, 466—477. — [5]) JB. f. 1871, 518; vergl. auch JB. f. 1872, 303, 438; f. 1886, 1624.

reagiren liefs. Mit Isobutylalkohol mufs der Tetrachloräther drei Stunden lang im geschlossenen Rohre auf 200 bis 210° erhitzt werden. Das *Aethylisobutyltrichloracetal*, $CCl_3.CH(OC_2H_5)(OC_4H_9)$, ist eine wasserhelle, ölige Flüssigkeit von eigenthümlichem ätherischem Geruch, dem spec. Gewicht 1,186 bei 22° und dem Siedepunkt 229,3° unter 752,7 mm Druck. In Wasser und Alkalien löst es sich nicht, dagegen sehr leicht in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln. — Chloral vereinigt sich mit der äquimolekularen Menge Isobutylalkohol unter Wärmeentwicklung zu *Chloralisobutylalkoholat*, das nicht krystallisirt und bei etwa 130° siedet. Daraus erhält man mit Phosphorpentachlorid den *Tetrachloräthylisobutyläther*, $CCl_3.CHCl.OC_4H_9$, eine klare, lichtbrechende Flüssigkeit von campherartigem Geruch, dem spec. Gewicht 1,332 bei 0°, 1,324 bei 27° und dem Siedepunkt 215,2° unter 761,9 mm Druck. Beim Erhitzen mit Isobutylalkohol auf 200 bis 210° liefert er das *Diisobutyltrichloracetal*, $CCl_3.CH(OC_4H_9)_2$. Dieses hat das spec. Gewicht 1,139 bei 0°, 1,133 bei 26° und siedet unter 759,7 mm Druck bei 241,8°. — Viel weniger glatt reagirt der Tetrachloräther mit secundären Alkoholen. Beim Erhitzen desselben mit Pseudobutylalkohol auf 160° wurde aufser nicht näher untersuchten Nebenproducten nur eine kleine Menge *Aethylpseudobutyltrichloracetal*, $CCl_3.CH(OC_2H_5)(OC_4H_9)$, vom Siedepunkt 208 bis 215° erhalten. Mit secundärem Propylalkohol entstand wenig *Aethylpseudopropyltrichloracetal*, $CCl_3.CH(OC_2H_5)(OC_3H_7)$, vom Siedepunkt 198 bis 204°. Mit *Glycerindiäthyläther*, $CH(OH)(CH_2OC_2H_5)_2$, wurde nur sehr wenig eines bei 269 bis 271° unter Zersetzung siedenden Reactionsproductes erhalten. — Als Tetrachloräther mit Trimethylcarbinol drei bis vier Stunden lang auf 140 bis 150° erhitzt wurde, konnten aus dem Reactionsproduct isolirt werden: *Diäthyltrichloracetal*, $CCl_3.CH(OC_2H_5)_2$ (Siedepunkt 205,3° unter 759,9 mm), *Chloralalkoholat* und eine kleine, zwischen 50 und 60° siedende Fraction (Tertiärbutylchlorid?). Es scheint demnach, dafs der Tertiärbutylalkohol auf den Tetrachloräther ähnlich wie Wasser zersetzend eingewirkt hat, etwa nach der Gleichung:



$$CCl_3.CHClOC_2H_5 + C_4H_9OH = CCl_3.CHO + C_2H_5OH + C_4H_9Cl.$$

Der frei gewordene Alkohol hat sich dann theilweise mit Chloral zu Alkoholat verbunden, theilweise mit noch unzersetztem Tetrachloräther das Diäthyltrichloracetal erzeugt. Aus den Versuchen folgt, dafs die primären Alkohole mit Tetrachloräther das entsprechende Trichloracetal in theoretischer Ausbeute liefern, jedoch

bei um so höherer Temperatur, je gröfser ihr Molekulargewicht ist, dafs die secundären Alkohole in weniger glatter Reaction nur wenig und die tertiären Alkohole gar kein entsprechendes Trichloracetal geben.

J. Bougault. Action du chlorure de soufre sur la pentaérythrite [1]. — Werden 50 g *Pentaerythrit* mit 250 g Chlorschwefel im 110° heifsen Bade am Rückflufskühler erhitzt, so entweichen grofse Mengen Salzsäuregas und nach etwa fünf Stunden ist der Pentaerythrit verschwunden. Die Reactionsmasse enthält nach dem Erkalten neben Schwefel und unverändertem Chlorschwefel Krystalle von *Dischwefelsäureester des Pentaerythrits* und einen über dem Chlorschwefel schwimmenden braunen Syrup, welcher neben anderen Producten das *Dichlorhydrin* desselben Alkohols enthält. *Pentaerythritdischwefelsäureester*, $C_5H_8\equiv(SO_3)_2$. Die Krystalle werden abfiltrirt, mit kaltem Alkohol gewaschen und aus kochendem Alkohol umkrystallisirt. Es krystallisiren rhombische Blättchen vom Schmelzpunkte 153 bis 154°, welche ohne Zersetzung sublimiren. Sie lösen sich bei 17° in 200 Thln. Alkohol, sind etwas leichter löslich in Aether, Benzin, Chloroform, leicht in allen diesen Lösungsmitteln beim Kochen. Die wässrige Lösung reagirt neutral und verändert sich bei viertelstündigem Kochen nicht, schon durch Spuren von Salzsäure, Salpetersäure oder Schwefelsäure wird jedoch Zersetzung hervorgerufen. Beim Kochen mit Salzsäure oder Alkali tritt Verseifung und Rückbildung von Pentaerythrit unter Entwicklung von Schwefeldioxyd ein. Trockner Chlorwasserstoff wirkt auch bei 155° nicht auf den Ester ein. — *Pentaerythritdichlorhydrin*, $C_5H_8(OH)_2Cl_2$. Der erwähnte Syrup wird vom Chlorschwefel abgehoben, auf 100° erhitzt und vorsichtig Wasser zugesetzt, bis die anfänglich dadurch hervorgerufene Entwicklung von Chlorwasserstoff und Schwefeldioxyd aufhört. Dann wird der Syrup mit Aether ausgezogen, welcher beim Verdunsten das Chlorhydrin als Krystallmasse zurückläfst. Es wird aus Benzin umkrystallisirt (klinorhombisch $a : b : c = 0{,}8210 : 1 : 0{,}6338$, $\gamma = 84^\circ 4'$). Es schmilzt bei 65° und destillirt im Vacuum zwischen 150 und 155°. Es ist sehr leicht löslich in Alkohol und Aether, leicht in Wasser, schwerer in Ligroin und Chloroform, unlöslich in Schwefelkohlenstoff. Von kochendem Alkali wird es unter Rückbildung von Pentaerythrit zersetzt. — Die Reaction verläuft nach der Gleichung: $2C_5H_8(OH)_4 + 4S_2Cl_2 = 6S + 6HCl + C_5H_8(OH)_2Cl_2 + C_5H_8(SO_3)_2$, und zwar ent-

[1] Compt. rend. 123, 187—189.

stehen die beiden Ester gleichzeitig neben einander. Fertiger *Dischwefelsäureester* wird durch Erhitzen mit Chlorschwefel nicht verändert, so dafs das Chlorhydrin nicht aus ihm gebildet sein kann. Die Bestimmung des gebildeten Chlorwasserstoffs und Schwefels ergab mit obiger Formel stimmende Resultate.

E. Bourquelot. Ueber Volemit, eine neue Zuckerart [1]). — Der vom Verfasser aufgefundene, von E. Fischer [2]) analysirte Zucker wird folgendermafsen dargestellt: 500 g getrockneter und zerkleinerter *Lactarius volemus* werden einmal mit 2 Litern und dann zweimal mit $1^1/_2$ Litern 85 procentigen Alkohols 20 Minuten am Rückflufskühler gekocht. Die vereinigten Auszüge scheiden beim Erkalten ein krystallisirtes Product aus, von welchem filtrirt wird. Das Filtrat wird zum Syrup eingeengt und dieser mit heifsem, 95 procentigem Alkohol ausgezogen. Der Auszug scheidet bei mehrtägigem Stehen den Volemit als mikroskopische, zu kleinen, der Gefäfswand anhaftenden Körnern vereinigte Nädelchen ab. Nach 14 Tagen ist die Ausscheidung beendet. Das Product wird aus 8 Thln. heifsem, 80 procentigem Alkohol umkrystallisirt. Volemit schmeckt schwach süfs, enthält kein Krystallwasser, schmilzt bei 140 bis 142° (nach Fischer 149 bis 152°) und giebt bei höherer Temperatur (200°) unter Bräunung Wasser ab, wobei Caramelgeruch auftritt. Er ist auch im Vacuum nicht ohne Zersetzung flüchtig. Er löst sich in $4^1/_2$ Thln. Wasser von 15°, und ist in kaltem Alkohol wenig löslich, doch wird diese Löslichkeit durch die Gegenwart gewisser organischer Verbindungen erhöht. Die *specifische Drehung* fand sich $[\alpha]_D = +1{,}99$ (Fischer 1,92). Zusatz von Borax ändert die Drehung nicht wesentlich. Volemit reducirt *Fehling'sche Lösung* auch nach der Behandlung mit heifser verdünnter Schwefelsäure nicht und wird durch Bierhefe nicht vergohren. Mit *ammoniakalischer Kupferlösung* erzeugt er einen blauen Niederschlag. *Mit essigsaurem Phenylhydrazin* in wässriger Lösung erwärmt, liefert er kein Osazon. Ein dem Nitromannit entsprechendes Derivat zu erhalten, gelang nicht, dagegen ergab die *Acetylirung* nach Liebermann und Hoermann einen in weifsen, hexagonalen Blättchen krystallisirenden Körper vom Schmelzpunkt 119° und dem Drehungsvermögen (in essigsaurer Lösung) $[\alpha]_D = +19{,}15$. — Wird Volemit mit *Acetaldehyd* und 50 procentiger Schwefelsäure in der Kälte behandelt, so bildet sich eine in seiden-

---

[1]) J. Pharm. Chim. [6] 2, 385—392; Ref. Chem. Centr. 67, I, 28—29. — [2]) Ber. 28, 1973.

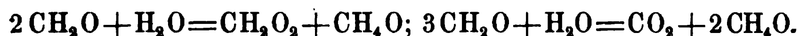
glänzenden Nadeln krystallisirende linksdrehende Verbindung vom Schmelzpunkt 190°, welche sich in Alkohol leicht auflöst. Auch *Benzaldehyd* liefert ein gut krystallisirendes Acetal.

Aldehyde.

A. Brochet. Sur la production de l'aldéhyde formique gazeuse pure[1]). — Um die Unannehmlichkeiten der bisherigen Desinfection mittelst Formaldehyd nach der Methode von Hofmann zu vermeiden, verfährt Verfasser so, dafs er einen warmen Gasstrom eine Schicht von Trioxymethylen passiren läfst. Der Formaldehyd ist dann in genügend grofser Verdünnung, so dafs er sich nicht mehr polymerisiren kann, und ganz rein. Die Vortheile ergeben sich von selbst. Benutzt man als Träger ein indifferentes Gas, wie Kohlensäure oder Stickstoff, so erhält man ein reducirendes Agens, das sich mit Vortheil in der analytischen Chemie anwenden liefse.

A. Tullat. Transformation de la solution de formaldéhyde en vapeurs pour la désinfection[2]). — Wenn man eine starke Aldehydlösung in Autoclaven bei etwa 5 Atm. Druck erhitzt, haben die entweichenden Dämpfe nicht mehr die Eigenschaft, sich zu polymerisiren, und wirken daher desinficirend.

Marcel Delépine. Action de l'eau sur l'aldéhyde formique, application au rôle de cette substance dans les végétaux[3]). — Erhitzt man Formaldehyd mit Wasser im Rohre mehrere Stunden lang auf 200°, so entsteht Kohlensäure, Ameisensäure und Methylalkohol (letzterer als Formal oder an die Ameisensäure gebunden) und Kohlenoxyd und zwar nach folgenden Gleichungen:



$$2\,CH_2O + H_2O = CH_2O_2 + CH_4O;\ 3\,CH_2O + H_2O = CO_2 + 2\,CH_4O.$$

Methylalkohol mufs daher im Ueberschufs vorhanden sein, wie auch quantitativ festgestellt werden konnte. Die Entstehung von Kohlenoxyd ist als secundäre Zersetzung der Ameisensäure zu erklären, eine Reaction, die, wie ein Versuch zeigte, eintritt, wenn man wässrige Ameisensäure auf 200° im Rohre erhitzt. Aldehyd absorbirt bei gewöhnlicher Temperatur keinen Sauerstoff. In einer Atmosphäre von 97,5 Proc. Sauerstoff blieb Aldehyd unverändert. Die angegebenen Reactionen klären die Vorgänge in der

---

[1]) Compt. rend. 122, 201—203. — [2]) Daselbst, S. 482—483. — [3]) Bull. soc. chim. 15, 997—1002.

Pflanze in mancher Hinsicht auf. Aus der Zersetzbarkeit des Aldehyds mit Wasser erklärt sich einerseits dessen Abwesenheit und andererseits die häufige Anwesenheit seiner Zersetzungsproducte, namentlich die Existenz der freien Oxalsäure. Auch erklärt die Entstehung der Kohlensäure bei diesem Procefs die Wassertoffanreicherung in den Pflanzen. Ferner scheint in den Pflanzen der freie Methylalkohol nicht existenzfähig zu sein, da er im statu nascendi sich sofort mit complexeren Molekülen verbindet.

M. Apel und O. Witt. Ueber die Condensation von Formaldehyd mit Anhydro-ennea-heptit [1]. — Der Anhydro-ennea-heptit liefert, wie die übrigen mehrwerthigen Alkohole, einen Methylenäther (oder Formal) beim Behandeln mit Formaldehyd bei Gegenwart von Salzsäure. In diesem Falle entstehen jedoch zwei Isomere mit dem Schmelzpunkt 165 und 206°, die sich nicht in einander überführen lassen und deren Analysen auf die Formel $C_9H_{14}O_6 . (CH_2)_2$ stimmen, also Diformale. Entsprechend der Existenz von fünf Hydroxylgruppen liefern beide ein Monoacetat vom Schmelzpunkt 107°, welche beide identisch zu sein scheinen.

Jos. Paul. Zum Nachweis von Aldehyd [2]. — Verfasser hat die Mohler'sche Fuchsinmethode in folgender Weise abgeändert. Die Fuchsinlösung, die drei bis vier Tage alt werden darf, wird durch Lösen von 0,05 g reinstem Fuchsin und 0,5 g schwefliger Säure in 100 ccm Wasser hergestellt. Die Darstellung aldehydfreien Alkohols geschieht durch längeres Kochen von Alkohol am Rückflufskühler, der mit 50 bis 60° warmem Wasser gekühlt ist. Angewandt wurde das Dubosque-Colorimeter. Zur deutlichen Farbenreaction mufs mindestens 15 bis 20 mg Aldehyd im Liter vorhanden sein. Das Reagens läfst man etwa 25 Minuten einwirken bei einer Temperatur von 16°. Die zu untersuchende Flüssigkeit wird auf eine Schicht von 25 mm gebracht und die typische danach auf gleiche Intensität eingestellt. Letztere giebt dann direct den Aldehydgehalt des untersuchten Alkohols an. Die typischen Lösungen enthielten 25, 50 und 100 mg Acetaldehyd im Liter. Die Resultate sind genau.

Paul C. Freer. Einwirkung von Natrium auf Aldehyd [3]. — Acetaldehyd wird in ätherischer Lösung von Natrium unter Wasserstoffentwicklung angegriffen. Auch bei Abschlufs der Luft durch Verdrängung derselben mittelst Wasserstoff färbt sich die ent-

---

[1]) Ann. Chem. **290**, 153—155. — [2]) Zeitschr. Nahr. **10**, 205. — [3]) Ann. Chem. **293**, 326—338; Amer. Chem. J. **18**, 552—562.

stehende krystallinische Verbindung rasch gelb und verwandelt sich durch Polymerisation in eine klebrige Masse. Dagegen entsteht bei Einwirkung von Natrium auf Benzoylchlorid und überschüssigen Aldehyd in ätherischer Lösung ein wohl definirter Körper $C_{13}H_{16}O_4$, der aus Ligroin in durchsichtigen Prismen krystallisirt und in Wasser unlöslich ist. Schmelzpunkt 86 bis 87°. Beim Erhitzen mit Wasser im Einschlufsrohr wird der Körper in Benzoësäure, Aldol und Aldehyd gespalten, bei der Destillation liefert er Benzoësäure, Acetaldehyd und Crotonaldehyd, beim Erwärmen mit Alkalien Aldehydharz. Er ist indifferent gegenüber Brom und Phenylhydrazin. Er ist danach das *Benzoat* von *Aldehydaldol* und besitzt die Constitutionsformel: $CH_3 . CH(OCOC_6H_5)CH_2 . CH{<}{}^{O}_{O}{>}CH . CH_3$. Das neben diesem krystallinischen Körper gleichzeitig entstehende flüssige, syrupartige Product ist wahrscheinlich ein Aldolbenzoat. Die Thatsache, dafs unter dem Einflusse von Benzoylchlorid nur am Sauerstoff substituirte Derivate entstehen, beweist, dafs die leicht zersetzliche Natriumverbindung des Acetaldehyds als Natriumvinylalkohol, $CH_2 : CH(ONa)$, angesehen werden mufs.

Ad. Lieben. Ueber die durch Einwirkung von alkoholischem Kali auf Aldehyde entstehenden zweiwertigen Alkohole [1]. — Lieben hat die Producte, welche nach Fossek [2] bei Einwirkung von Natriumacetatlösung und bei solcher von alkoholischem Kali auf Isobutyraldehyd entstehen, einer weiteren Untersuchung unterzogen, nach welcher er zu anderen Schlüssen bezüglich der Constitution gelangt. Die experimentelle Arbeit ist von seinen Schülern ausgeführt. Während Fossek nur eine theilweise Oxydation bei gleichzeitiger Reduction annimmt, hielt Lieben auch eine condensirende Wirkung des alkoholischen Kalis für wahrscheinlich nach dem Schema:

$$2(CH_3)_2CHCHO \longrightarrow (CH_3)_2CHC{\begin{smallmatrix} \diagup OH \\ - \\ \diagdown H \end{smallmatrix}}C{<}{\begin{smallmatrix} (CH_3)_2 \\ CH_2OH. \end{smallmatrix}}$$

Entsprechend sind die aus anderen Aldehyden von Fossek dargestellten Körper construirt zu denken. Die Frage, ob alle Aldehyde durch alkoholisches Kali zweiwerthige Alkohole ergeben, scheint nach dem jetzigen Stande der Untersuchungen mit Nein zu beantworten zu sein, was übrigens auch gegen die Fossek'sche Auffassung spricht. Der durch Just aus einem Gemenge von Isobutyraldehyd und Formaldehyd durch alkoholisches Kali er-

[1] Monatsh. Chem. 17, 68—75. — [2] Daselbst 2, 3, 4, 5, 11.

haltene zweiwerthige Alkohol kann nur die Formel $CH_3OHC(CH_3)_2$ $-CH_2OH$ haben, da er durch Oxydation in Dimethylmalonsäure übergeht. Zwingender für Lieben's Auffassung sprechen die Ergebnisse der Arbeit Franke's, der durch Oxydation von Fossek's Diisopropylglycol eine Oxysäure, $C_8H_{16}O_4$, und zugleich Diisopropylketon erhalten hat. Die Oxysäure geht durch weitere Oxydation in das genannte Keton über. Dieses Resultat läfst sich nur nach Lieben erklären: $(CH_3)_2CH.CHOH.C(CH_3)_2.CH_2OH$ $\rightarrow (CH_3)_2.CH.CHOH.C(CH_3)_2COOH \rightarrow (CH_3)_2CH.CO.CH$ $.(CH_3)_2$. Die bei der Oxydation der Säure entstandene Ketonsäure ist nicht beständig und geht unter Kohlensäureabspaltung in das Keton über, dementsprechend sind auch die von Fossek als Pinakoline bezeichneten Einwirkungsproducte von Schwefelsäure auf Glycole anders anzusprechen, und zwar als dem Aethylenoxyd vergleichbare Oxyde. Die Untersuchungen über diese Frage sind noch im Gange. Jedenfalls liefert das durch Schwefelsäure entstandene Oxyd beim Oxydiren ein Lacton, dem wahrscheinlich die Formel
$(CH_3)_2.C.CH_2.C(CH_3)_2$



zukommt.

Alexander Just. Einwirkung von alkoholischem Kali auf ein Gemenge von Formaldehyd und Isobutyraldehyd [1]. — Just hat einen Theil des experimentellen Beweises für die Lieben'schen Erörterungen geliefert. 2 Mol. Isobutyraldehyd und 1 Mol. Formaldehyd wurden unter Kühlung in alkoholisches Kali eingetragen. Nach dem Abstumpfen des Kalis und Abdampfen des Alkohols wurde der gebildete Glycol mit Aether extrahirt, der gereinigt bei 127° schmilzt und bei 206° siedet, sehr hygroskopisch und löslich in Wasser, Aether, Alkohol, Chloroform und Benzol ist; mit Wasser und Benzoldämpfen ist er flüchtig. Die Analyse und Molekulargewichtsbestimmung ergaben die Zusammensetzung $C_5H_{12}O_2$; die in der mit Aether behandelten wässrigen Lösung befindliche Säure wurde durch Bestimmung des Silbersalzes und des Kalksalzes als Isobuttersäure identificirt. Zur Ermittlung der Constitution des Glycols wurde das Acetat dargestellt, das eine bei 212° siedende Flüssigkeit bildet und sich nach der Analyse als Diacetat erwies. Somit enthält der Körper also zwei Hydroxylgruppen; er kann also entweder die Formel I: $(CH_3)_2C(CH_2OH)_2$, oder II: $(CH_3)_2CH$ $-CHOH-CH_2OH$ besitzen. Letztere Verbindung ist schon anderweitig dargestellt als eine bei 206° siedende Flüssigkeit. Ersterer

[1]) Monatsh. Chem. 17, 76—84.

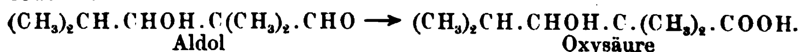
Körper ist von Apel und Tollens[1]) auf ähnlichem Wege dargestellt und Pentaglycol genannt, aber nicht näher charakterisirt worden. Zur Lösung der Constitutionsfrage wurde die Oxydation mit Kaliumpermanganat in neutraler Lösung ausgeführt, derart, dafs auf 1 Mol. Glycol 4 Atome Sauerstoff zur Einwirkung kamen, nachdem ein Versuch mit 3 Atomen Sauerstoff auf 1 Mol. eine unvollständige Oxydation ergeben hatte, indem sich eine einbasische neben einer zweibasischen Säure gebildet hatte. Neben äufserst geringen Mengen Aceton wurde eine Säure erhalten, welche den Schmolzpunkt der Dimethylmalonsäure 185° zeigte. Die Analysen stimmten ebenfalls auf eine Verbindung $C_5H_8O_4$. Beim Erhitzen über den Schmelzpunkt spaltete die Säure, wie alle Malonsäuren, Kohlensäure ab, doch wurde der Versuch durch theilweises Sublimiren der Substanz beeinträchtigt. Die zurückbleibende Säure erwies sich durch ihr Kalksalz als Isobuttersäure, und somit lag Dimethylmalonsäure vor. Letztere kann aber nur aus einem Glycol von der Formel I entstanden sein: $(CH_3)_2C.(CH_2OH)_2 \longrightarrow (CH_3)_2C(COOH)_2$. Letzteres ist als ein 2,2-Dimethylpropan, 1,3-Diol zu bezeichnen und mit dem von Apel und Tollens gefundenen identisch. Die Condensation ist daher in folgendem Sinne verlaufen: $2(CH_3)_2.CH.CHO + HCOH + KOH = (CH_3)_2C(CH_2OH)_2 + (CH_3)_2CH.COOK$.

Maximilian Brauchbar. Ueber die Einwirkung von wässriger Kalilauge und gesättigter Pottaschelösung auf Isobutyraldehyd[2]). — Beim Stehenlassen von Isobutyraldehyd mit 10 proc. Kalilauge während 14 Tage scheidet sich auf dem Reactionsgemisch eine trübe, ölige Schicht ab, welche nach dem Abheben, Auswaschen und Aufbewahren in einer Kohlensäureatmosphäre fettige, zerfliefsliche Krystalle bildet, die bei 90 bis 92° schmelzen und bei 180° sieden. Nach der Analyse ist es ein Polymeres des Isobutyraldehyds. Die Dampfdichtebestimmung nach V. Meyer zeigte, dafs es beim Sieden vollständig dissociirt, die Molekulargewichtsbestimmung nach Hofmann ergab $C_{18}H_{16}O_2$, also eine dimolekulare Modification. Aus dem wässrigen Theile des Reactionsgemisches ging nach dem Ansäuern beim Destilliren Isobuttersäure über. Bei einer zweiten Probe, welche fünf Wochen stehen blieb, ergab der ölige Theil beim Fractioniren einen krystallinischen Körper und ein geringes Filtrat. Die Krystalle erwiesen sich in der Hauptsache als Fossek's Diisopropylglycol (2,2,4-Trimethyl-Pentan, 1,3-Diol). Schmelzpunkt 51°. Das Filtrat erwies sich wieder als der schon

[1]) Ber. 27, 1087. — [2]) Monatsh. Chem. 17, 637—647.

gefundene polymere Aldehyd. Die Entstehung dieser verschiedenen Producte bei kürzerer und längerer Einwirkungsdauer von Kalilauge beruht darauf, dafs der polymere Aldehyd sich zu Isobuttersäure oxydirt, unter Reduction der entsprechenden Menge zu Glycol, wie auch eine Einwirkung von Kalilauge auf den polymeren Aldehyd ergab. Bei Einwirkung von gesättigter Pottaschelösung während sechs Wochen entstand nur der polymere Aldehyd. Zur Frage nach der Constitution des Körpers wurde das Acetylderivat dargestellt, das sich als Monoderivat erwies, so dafs also nur eine Hydroxylgruppe vorhanden ist. Das Oximderivat, ein zähflüssiges Oel, macht ein Aldol wahrscheinlich. Die Reduction mit Natriumamalgam und Schwefelsäure in alkoholischer Lösung lieferte das Glycol, während Oxydation in saurer Permanganatlösung die Säure $C_8H_{16}O_3$ liefert vom Schmelzpunkt 92°, welche mit der von Fossek [1]) identisch ist. Demnach ist das Polymere ein Aldol von der Formel $(CH_3)_2.CH.CHOH.C(CH_3)_2.CHO$.

Adolf Franke. Ueber die Einwirkung von alkoholischem Natron auf Isobutyraldehyd [2]). — Verfasser hat die Arbeit Urbain's [3]) wiederholt und ist dabei theilweise zu abweichenden Resultaten gelangt. Bei Einwirkung von alkoholischem Natron ohne Kühlung erhielt Urbain drei verschiedene Körper, während Verfasser nur das Glycol vom Schmelzpunkt 51° erhielt. Bei der Einwirkung mit Kühlung wurde in Uebereinstimmung mit Urbain ein Körper $C_8H_{16}O_2$ erhalten, der nach Urbain ein 2, 2, 4-Trimethylpentan-1-al-3-ol ist. Der Körper läfst sich selbst im Vacuum nicht destilliren, da er sich völlig in Aldehyd zersetzt, was vermuthen läfst, dafs er dem von Brauchbar untersuchten Aldol identisch ist. Die zum Zwecke des Constitutionsbeweises ausgeführte Oxydation lieferte die Säure vom Schmelzpunkt 92°, die Trimethylpentan-3-olsäure. Das Oximderivat, ein zähflüssiger, bei 140° und 16 mm Druck destillirender Körper, lieferte mit Essigsäureanhydrid im Rohr bei 120° das Monoacetylderivat des Nitrils von der Zusammensetzung $C_{10}H_{17}O_2N$, eine bei 112° (16 mm) siedende Flüssigkeit. Durch Verseifung erhält man die Oxysäure, so dafs das Einwirkungsproduct vom alkoholischen Natron ein Aldol sein mufs:



$$\underset{\text{Aldol}}{(CH_3)_2CH.CHOH.C(CH_3)_2.CHO} \longrightarrow \underset{\text{Oxysäure}}{(CH_3)_2CH.CHOH.C.(CH_3)_2.COOH.}$$

Die Erklärung für die Vorgänge bei der Einwirkung von Alkali auf Isobutyraldehyd in alkoholischer oder wässriger Lösung ist

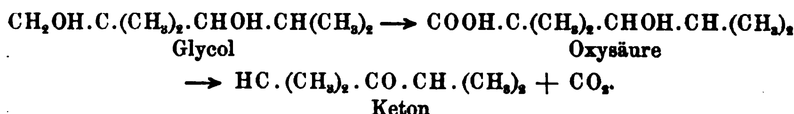
[1]) Monatsh. Chem. 17, 84. — [2]) Daselbst, S. 672—676. — [3]) Bull. soc. chim. 13, 1048.

daher folgende: Zuerst entsteht durch Condensation das Aldol, das bei weiterer Einwirkung durch gleichzeitige Reduction und Oxydation in Isobuttersäure und 2, 2, 4-Trimethylpentan-1-3-diol (Fossek's Diisopropylglycol) übergeht.

Adolf Franke. Ueber das aus dem Isobutyraldehyd entstehende Glycol und dessen Derivate [1]). — Verfasser hat es unternommen, die Constitution der beiden aus Fossek's Glycol durch Behandeln mit Schwefelsäure entstehenden Körper, einen um 1 Mol. Wasser ärmeren Körper und dessen Polymeres zu bestimmen. Im Widerspruch mit Fossek hat Verfasser bei der Behandlung des Glycols mit Schwefelsäure gleichzeitig beide Körper in zwei Fractionen von 120 bis 122° und 260 bis 262° in gleicher Menge und zwar von schlechter Ausbeute erhalten. Er fand, dafs beim Arbeiten nach der Vorschrift Fossek's ein grofser Theil des Glycols mit der Schwefelsäure einen sauren Ester bildet. Das durch Ausäthern von den gebildeten Condensationsproducten befreite Reactionsgemisch lieferte nämlich nach Abstumpfen mit Baryumcarbonat, Eindampfen und Abdunsten über Schwefelsäure farblose Krystallnadeln, deren verschiedene Fractionen alle auf die Körper $(C_8H_{17}O_2 . SO_3)_2Ba + 5H_2O$ stimmten. Das Salz ist in Wasser leicht, in Alkohol schwer löslich, zerfällt bei 70 bis 80° in Schwefelsäure und Baryumsulfat unter Verkohlung und liefert beim Kochen mit 15proc. Schwefelsäure oder mit Kalilauge oder mit Wasser bei 120° im geschlossenen Rohre die beiden zu untersuchenden Körper. Zur Darstellung der beiden Körper wird daher das Glycol mit verdünnter Schwefelsäure in der Hitze, anstatt mit concentrirter in der Kälte behandelt. Die beiden hierbei in guter Ausbeute entstehenden Fractionen von 120 bis 122° und 260 bis 264° sind mit denen Fossek's identisch und stimmen auf die Zahlen $C_8H_{16}O$. Die Dampfdichte ergiebt (I) $C_8H_{16}O$ und (II) $C_{16}H_{32}O_2$. Das niedere Product (I) $C_8H_{16}O$ ist ein Oel von starkem Camphergeruch, unlöslich in Wasser, mit Alkohol und Aether in jedem Verhältnifs mischbar. Bildet mit Brom kein Additionsproduct, ist daher gesättigt, ebenso kein Acetylderivat, hat daher keine Hydroxylgruppen, und da es weder ein Oxim noch ein Hydrazon bildet, ist auch Keton- oder Aldehydnatur ausgeschlossen. Ein nach der Fossek'schen Formel allein noch mögliches Oxyd $(CH_3)_2CH-CH.CH.CH(CH_3)_2$ (mit O-Brücke zwischen den beiden CH) ist es eben-

[1]) Monatsh. Chem. 17, 85—101.

falls nicht, da es kein Wasser unter Glycolbildung aufnimmt. Die gelinde Oxydation mit Permanganat (1 Mol. Sauerstoff auf 1 Mol. Glycol) in neutraler Lösung in der Kälte führte zu folgendem Ergebnifs: Von dem Reactionsgemisch wurden die flüchtigen Theile abdestillirt, der Rückstand ausgeäthert und so eine Säure erhalten, welche nach dem Reinigen bei 92° schmolz und mit der schon von Fossek erhaltenen von der Zusammensetzung $C_8H_{16}O_3$ identisch ist. Das flüchtige Oel siedet gereinigt bei 120 bis 123°. Siedepunkt wie Elementaranalyse liefsen es identisch erscheinen mit Diisopropylketon, $C_7H_{14}O$. Bei der Oxydation mit Chromsäuregemisch im geschlossenen Rohre entstand, neben unverändertem Keton, Aceton und eine Säure, welche durch ihr Kalksalz als Isobuttersäure erkannt wurde; dies beweist die Constitution des Oels als Diisopropylketon. Das Keton bildet sich nun durch Oxydation der Oxysäure, $C_8H_{16}O_3$, mittelst Permanganat in der Kälte, indem die sich bildende Ketonsäure in das Keton und Kohlensäure zerfällt. Damit ist die Formel der Oxysäure wie des Glycols erwiesen, gemäfs dem Schema:



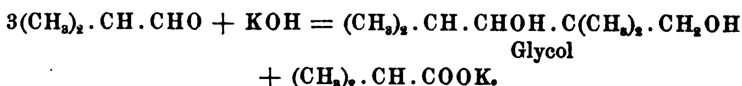
$$CH_2OH.C.(CH_3)_2.CHOH.CH(CH_3)_2 \longrightarrow COOH.C.(CH_3)_2.CHOH.CH.(CH_3)_2$$

Glycol — Oxysäure

$$\longrightarrow HC.(CH_3)_2.CO.CH.(CH_3)_2 + CO_2.$$

Keton

Demnach wirkt das alkoholische Kali in anderem Sinne als nach Fossek auf Isobutyraldehyd ein und zwar nach der Gleichung:



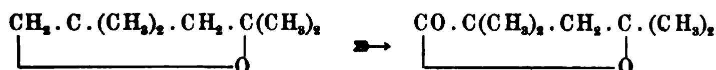
$$3(CH_3)_2.CH.CHO + KOH = (CH_3)_2.CH.CHOH.C(CH_3)_2.CH_2OH$$

Glycol

$$+ (CH_3)_2.CH.COOK.$$

Die Oxydation des Oxyds $C_8H_{16}O$ mit wässrigem Permanganat ergab ein mit Wasserdämpfen übergehendes Oel, das bald in Prismen erstarrte. Der Rückstand enthielt keine Säuren. Das Destillat enthielt aufserdem Säuren, deren Baryumsalze bei der Analyse ziemlich auf Dimethylmalonsäure stimmende Zahlen gaben, was aber aus Mangel an Substanz nicht mehr festgestellt wurde. Die Prismen dagegen zeigten vollkommen neutrale Reaction, schmolzen bei 42° und hatten nach Analyse und Dampfdichtebestimmung die Zusammensetzung $C_8H_{14}O_2$. Der Körper ist in Wasser schwer, in Aether leicht löslich, siedet bei 205° und verflüchtigt sich an der Luft wie über Schwefelsäure. Der Körper, vermuthlich ein Lacton, ist löslich in Kalilauge. Das Kalksalz, welches sehr unbeständig ist und nicht ganz rein erhalten werden konnte, entspricht der Formel $(C_8H_{15}O_3)_2Ca$. Der Körper ist

daher das Lacton der Oxysäure $C_8H_{16}O_3$, also ein γ-Lacton und bildet sich aus dem Oxyd:



Aus dem Glycol entsteht das Oxyd, indem sich ein intermediäres, ungesättigtes Product, die Glycolschwefelsäure, bildet, deren Baryumsalz sich leicht in das Oxyd und Baryumsulfat zersetzt. Das Product $C_{16}H_{32}O_2$ bildet ebenfalls weder mit Essigsäureanhydrid noch mit Hydroxylamin Einwirkungsproducte, so dafs nur eine Oxyd- resp. Aetherbindung übrig bleibt. Zum Nachweis hierzu wurde der Körper, da weder aus der Einwirkung von Phosphorpentachlorid noch von Bromwasserstoff ein sicherer Schlufs zu ziehen war, mit verdünnter Schwefelsäure im Rohr auf 160° erhitzt, wobei er sich zum Theil in den Körper I, $C_8H_{16}O$, zurückverwandelte.

A. Reychler. Note sur les produits de condensation de l'aldéhyde isovalérianique [1]). — Reychler hat die Versuche von Gäfs und Hell [2]) über Condensation des Isovaleraldehyds wiederholt, aber die Rectificationen im Vacuum ausgeführt. Er gelangte zwar auch zu einem Körper von ähnlichem Siedepunkt, wie diese, dem er nach Analyse, Gefrierpunktserniedrigung, Molekularberechnung nach Traube etc. die Formel $C_{10}H_{20}O_2$ geben konnte, konnte es aber als Aldol, als welches er es anspricht, nicht bestimmen, da er weder Silberspiegel, noch Oximreaction etc. hervorrufen konnte.

Leopold Kohn. Ueber die Einwirkung des alkoholischen Kalis auf den Isovaleraldehyd [3]). — Durch Einwirkung von alkoholischem Kali auf Isobutylaldehyd erhielt Fossek [4]) früher ein Glycol [5]), $C_8H_{18}O_2$. Aus Isovaleral sollte auf gleiche Weise ein Glycol, $C_{10}H_{22}O_2$, entstehen. Verfasser konnte jedoch aus Isoamylaldehyd weder nach dem Verfahren von Fossek, noch unter verschiedenartig abgeänderten Bedingungen ein Glycol erhalten. Neben wenig Isovaleriansäure und einem harzigen Rückstand bildeten sich nur ein *condensirter Aldehyd*, $C_{10}H_{18}O$, und ein *Polymerisationsproduct*, $C_{10}H_{20}O_2$. Um erstere Verbindung in gröfserer Menge zu erhalten, läfst man in 100 g frisch destillirten Isoamylaldehyds die gleiche Menge 10proc. alkoholischer Kalilösung

---

1) Bull. soc. chim. 15, 970—973. — 2) Ber. 8, 369. — 3) Monatsh. Chem. 17, 126—148. — 4) JB. f. 1883, 950; vergl. JB. f. 1890, 1143. — 5) Vergl. Franke, diesen Jahresbericht, S. 663.

unter mäfsiger Kühlung eintropfen, so dafs sich die Mischung nie auf 30° erwärmt. Man läfst etwa zwei Stunden stehen, neutralisirt mit Schwefelsäure, verjagt den Alkohol auf dem Wasserbade, fügt Wasser bis zur Lösung des ausgeschiedenen Kaliumsulfates zu und schüttelt mit Aether aus. Nach dem Abdestilliren des Aethers wird das Product im Vacuum destillirt, wobei man zwei Fractionen erhält, nämlich bei 84° und bei 140 bis 146° unter 18 mm Druck. Die erste Fraction besteht aus *α-Isopropyl-β-isobutylacroleïn* [1]) (Dimethyl-2,6-hepten-3-methylal-3), $(CH_3)_2=CH-CH_2-CH=C(-CHO)-CH=(CH_3)_2$. Dieser ungesättigte Aldehyd ist eine ölige Flüssigkeit, welche unter 746 mm Druck bei 187 bis 191° siedet und wegen ihrer grofsen Oxydirbarkeit schwer rein zu erhalten ist. Er absorbirt rasch über Quecksilber abgesperrten Sauerstoff, reducirt Silberlösung unter Spiegelbildung, verbindet sich aber nicht mit Bisulfit oder Ammoniak. Er addirt zwei Atome Brom. Mit *Phenylhydrazin* vereinigt er sich lebhaft zu einer in dünnen Blättchen vom Schmelzpunkt 133° krystallisirenden Verbindung. Mit Hydroxylamin entsteht ein charakteristisch riechendes, flüssiges, bei 125° unter 20 mm Druck siedendes *Oxim*, $C_{10}H_{18}NOH$. Beim Kochen mit Essigsäureanhydrid geht dieses unter Abspaltung von Wasser in ein *Nitril*, $C_{10}H_{17}N$, über, ein farbloses, leicht bewegliches, stechend riechendes Oel vom Siedepunkt 100° unter 19 mm Druck. Durch Erhitzen mit alkoholischem Kali auf 180° wird das Nitril zu *α-Isopropyl-β-isobutylacrylsäure*, $C_{10}H_{18}O_2 = (CH_3)_2=CH-CH_2-CH=C(CO_2H)-CH=(CH_3)_2$, verseift. Die gleiche Säure entsteht bei directer Oxydation des Aldehyds mit freiem Sauerstoff, Chromsäuremischung u. dergl. Sie siedet unter 17 mm Druck bei 137°. Das *Calciumsalz*, $Ca(C_{10}H_{17}O_2)_2$, ist in Wasser ziemlich schwer löslich und kann aus Alkohol krystallisirt erhalten werden. Das *Silbersalz*, $AgC_{10}H_{17}O_2$, krystallisirt aus heifsem Alkohol. Mit Brom verbindet sich die Säure zu der schon von Hell und Schoop [2]) beschriebenen *Dibromcaprinsäure*, $C_{10}H_{18}Br_2O_2$. Bei vorsichtiger Behandlung mit Kaliumpermanganat wird die Säure $C_{10}H_{18}O_2$ zu *α-Isopropyl-β-isobutylglycerinsäure*, $(CH_3)_2=CH-CH_2-CHOH-C(OH)(CO_2H)-CH=(CH_3)_2$, oxydirt. Letztere bildet nach dem Umkrystallisiren aus Aether-Ligroin weifse, seidenglänzende, kleine Prismen; sie

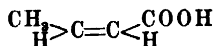
---

[1]) Der Aldehyd $C_{10}H_{18}O$ wurde früher schon öfter erhalten, vergl. besonders JB. f. 1863, 478; f. 1864, 337; f. 1869, 506; f. 1870, 680; f. 1872, 433, 435, 451; f. 1873, 476; f. 1875, 479; Friedel, Bull. soc. chim. [3] 11, 419; Barbier und Bouveault, Compt. rend. 120, 1420. — [2]) JB. f. 1879, 671.

schmilzt bei 154°, verflüchtigt sich nicht mit Wasserdampf und löst sich leicht in Aether, schwerer in Wasser. Sie zeigt keine Neigung zur Lactonbildung, kann daher nur eine α-β-Dihydroxysäure sein. Ein weiterer Beweis für die angenommene Constitution wird durch die Producte weitergehender Oxydation des Aldehyds, bezw. der Säure $C_{10}H_{18}O_2$ geliefert; als solche wurden Isovaleriansäure und Isobuttersäure [1]) erhalten. — Die unter 18 mm Druck bei 140 bis 146° siedende Verbindung $C_{10}H_{20}O_2$ ist ein farbloses, schwer bewegliches, schwach riechendes Oel. Ihr Molekulargewicht wurde durch eine Dampfdichtebestimmung festgestellt. Die Verbindung reducirt ammoniakalische, mit Alkali versetzte Silberlösung beim Erwärmen. Sie verbindet sich mit Phenylhydrazin zu einem dicken Oel. Vermuthlich ist sie ein *Aldol*, obwohl beim Erhitzen mit Essigsäureanhydrid kein Acetylderivat erhalten werden konnte.

G. Ponzio. Ueber die Einwirkung von Salpetersäure auf aliphatische Aldehyde [2]). — Entsprechend der Einwirkung von Salpetersäure auf Ketone der Formel $CH_3.CO.CH_2R$, welche zu Isonitrosoketonen resp. zu Hydroxylamin, Diketonen und Dinitrokohlenwasserstoffen führt, hat Verfasser durch Kochen von Aldehyden mit der vierfachen Menge Salpetersäure neben Fettsäuren Hydroxylamin und Dinitrokohlenwasserstoff erhalten. So lieferte Oenanthaldehyd als Hauptproduct Heptylsäure, die durch ihr Kaliumsalz bestimmt wurde, und daneben Kaliumdinitrohexan, das aus Alkohol in gelben Blättchen ausfällt, und Hydroxylamin. Isobutyraldehyd liefert auf demselben Wege neben Hydroxylamin ebenfalls einen Dinitrokohlenwasserstoff, der aber seiner Zersetzlichkeit wegen nicht bestimmt werden konnte. Die Reaction, die von dem Vorhandensein einer an die Aldehydgruppe gebundenen CH_2-Gruppe abhängt, tritt beim Isobutyraldehyd daher nicht ein.

Er. Charon. Oxydation de l'aldéhyde crotonique [3]). — Da der Crotonaldehyd einen wenig bestimmten Siedepunkt hat, so hat Verfasser, um zu ergründen, ob dies etwa darauf beruht, dafs der Aldehyd ein Gemisch zweier Isomeren sein könnte, Crotonaldehyd der verschiedensten Provenienz mit Silberoxyd oxydirt. Er erhielt immer in nahezu quantitativer Ausbeute die Crotonsäure vom Schmelzpunkt 71°, welche nach Wislicenus die Constitution



$$\frac{CH_3}{H}>C=C<\frac{COOH}{H}$$

[1]) Vergl. Hell u. Gäfs, Ber. 10, 455. — [2]) J. pr. Chem. 53, 431—432. — [3]) Compt. rend. 122, 533—535.

hat. Demnach ist der Crotonaldehyd ein einheitliches Product. Die Verschiedenartigkeit des Siedepunktes des Aldehydes beruht einerseits auf geringer Polymerisation und andererseits auf geringen Mengen Wasser, das nie ganz zu entfernen ist.

Ketone.

A. Fagard. Verbindung von Aceton mit Baryumbisulfit [1]). — Dieser Körper, $2 C_3H_6O, Ba(SO_3H)_2, H_2O$, wird dargestellt durch Einleiten von Schwefligsäureanhydrid in eine Mischung von Baryumhydroxyd, Wasser und Aceton. Das Baryumhydroxyd löst sich unter Wärmeentwicklung und das Additionsproduct scheidet sich beim Abkühlen aus. Es krystallisirt in kleinen, glänzenden Blättchen, welche der Borsäure ähneln. Die entsprechende Strontiumverbindung ist wasserfrei und bildet kleine Nadeln.

Edward R. Squibb. Die Fabrikation von Aceton und von Acetonchloroform aus Essigsäure [2]). — Verfasser giebt einen geschichtlichen Ueberblick über die bis jetzt bekannten Methoden zur Darstellung der beiden Körper.

M. Maumené [3]). Darstellung von Aceton. — Maumené weist auf die Darstellung von Aceton aus Strontiumacetat statt Calciumacetat hin.

Sapoinikof. Ueber wässrige Acetonlösungen [4]). — Verfasser sucht zu ermitteln, ob in den wässrigen Lösungen des Acetons Verbindungen desselben mit Wasser vorliegen, und kommt durch seine Untersuchungen zum Schlusse, dafs Verbindungen der Formeln: $C_3H_6O + H_2O$, $C_3H_6O + 3 H_2O$ und $C_3H_6O + 15 H_2O$ existiren.

Kissel. Ueber das Isonitrosochloraceton [5]). — Bei der Einwirkung von Zinkstaub und Aetzkali auf Isonitrosochloraceton erhielt Verfasser statt des zu erwartenden Pyrazinderivates einen stickstofffreien Körper der Formel $C_{10}H_{20}O_4$. Ebenso erhielt er nur diesen Körper, wenn er die von Gabriel vorgeschlagene Methode zur Ueberführung des Isonitrosochloracetons in einer Lösung von Aceton und Aethylalkohol in Dimethylpyrazin in Anwendung brachte. Läfst man auf eine mit Eis gekühlte Mischung von Aceton und Aethylnitrit tropfenweise alkoholische

---

[1]) Pharm. J. 6 [2], 145—148; Ref.: Chem. Soc. J. 70, Abstr. I, 39. — [2]) Amer. Chem. Soc. J. 18 [3], 231—247. — [3]) Bull. soc. chim. 15, 386. — [4]) Daselbst 16, 331—332. — [5]) Daselbst, S, 237—238.

Salzsäure zufliefsen, so findet eine stürmische Reaction statt, die, trotz der Abkühlung, die Flüssigkeit ins Sieden bringt. Im Exsiccator scheidet sich beim Stehen dann eine Masse ab, die sich als Isonitrosoaceton zu erkennen giebt und in Dimethylpyrazin übergeführt werden kann. Wenn die Reaction aber so geleitet wird, dafs die heftige Reaction vermieden wird, entsteht nur Isonitrosochloraceton.

Roland Scholl und Georg Matthaiopoulos [1]). Zur Kenntnifs der α-Halogenketoxime [2]). — *Monochloracetoxim*, $CH_2Cl.C(N.OH).CH_3$. In reines Monochloraceton, 10 g (nach Fritsch), wird eine kalt gesättigte Lösung von salzsaurem Hydroxylamin (7,14 g = 95 Proc. der theor. Menge) und Soda (14 g) bei 0° eingetragen, nach zweistündigem Schütteln ausgeäthert, die ätherische Lösung mit wasserfreiem Natriumsulfat getrocknet, der Aether verjagt und der Rückstand im Vacuum destillirt. Siedepunkt 71,2° bei 9 mm Druck. Wasserhelles, die Augen stark reizendes Oel (analysirt). Verwendet man mehr Hydroxylamin, so entsteht um so mehr Glyoxim. Bei der Anwendung von 22 g mit 45,2 g Soda auf 10 g Keton entsteht fast ausschliefslich das Glyoxim. Kryställchen vom Schmelzpunkt 156° (analysirt). *Monochlorpropylpseudonitrol*, $\genfrac{}{}{0pt}{}{CH_3}{CH_2Cl}>C<\genfrac{}{}{0pt}{}{NO_2}{NO}$ (analysirt). Monochloracetoxim (20 g) wird in Aether (400 g) gelöst und unter Umschütteln und Abkühlen 12,8 g flüssiges Stickstofftetroxyd eingetragen und drei Stunden stehen gelassen. Färbung dunkelblau. Dann Waschen mit Wasser, Trocknen des Aethers und Verdampfen desselben im Vacuum. Rückstand blaues, nicht erstarrendes Oel von unerträglichem Geruch. Schied in geringer Menge Krystalle vom Schmelzpunkt 167 bis 168° ab. Bei 0° mehrere Stunden sich unverändert erhaltend, entwickelt es bei gewöhnlicher Temperatur fortwährend Stickoxyde. Zersetzt sich bisweilen plötzlich. *1-Chlor-2-dinitropropan*, $CH_2Cl.C(NO_2)_2CH_3$ (Analyse annähernd). Durch Oxydiren des in Eisessig gelösten, aus Monochloracetoxim erhaltenen Pseudonitrols mit Chromsäure bei 30 bis 40°, Neutralisiren, Ausäthern und im Vacuum fractioniren. Hauptfraction bei 103 bis 105° bei 15,5 mm Druck. Gelbliches, leicht flüchtiges Oel von stechendem Geruch. *Monobromaceton*, dargestellt (nach Fritsch) durch Einleiten von Brom mittelst eines Luftstromes in Aceton bei Gegenwart von Marmor und allmählichem Zufliefsenlassen von Wasser bei 28 bis 31°. Die obere ölige Schicht wird nach dem Abheben

[1]) Ber. 29, 1550. — [2]) Ann. Chem. 279, 213.

im Vacuum destillirt. Nach dreimaligem Fractioniren erhält man eine wasserhelle Flüssigkeit vom Siedepunkt 31,4° bei 8 mm Druck. Fast reines Monobromaceton (analysirt). *Monobromacetoxim*, $CH_2BrC(N.OH)CH_3$ (analysirt). Darstellung wie beim Monochloracetoxim. Die Vacuumdestillation wird nur so lange fortgesetzt, bis die Temperatur des Bades 80° beträgt. Das rückständige Oel wird in einer Kältemischung zum Erstarren gebracht, von flüssigen Bestandtheilen abgesaugt und wiederholt aus niedrigsiedendem Petroläther umkrystallisirt. Schmelzpunkt 36,5°. Weiſse Nadeln. Rasch erhitzt, explodirend. Bei gewöhnlichem Drucke destillirt, zersetzt es sich plötzlich unter Verkohlung. Das *Monobrompropylpseudonitrol* konnte nicht erhalten werden. *Monojodaceton* aus Monochloraceton und Jodkalium in wässrig-methylalkoholischer Lösung. Nach längerem Stehen scheidet sich ein Oel ab, das getrocknet und fractionirt wird. Schmelzpunkt 58,4° bei 11 mm Druck. Formel: C_3H_5JO (analysirt). Klare, schwach gelbliche Flüssigkeit von unerträglichem Geruch. *Monojodacetoxim*, $CH_2J.CNOHCH_3$. Scheidet sich aus der wässrigen Lösung seiner Componenten in Krystallen aus. Aus Petroläther weiſse Prismen. Schmelzpunkt 64,5°. Ein Monojodpropylpseudonitrol konnte nicht erhalten werden.

R. Wolffenstein. D. R.-P. 84953. Darstellung von Cykloacetonsuperoxyd [1]). — Man läſst molekulare Mengen Wasserstoffsuperoxyd (in concentrirter Lösung) und Aceton mehrere Tage bei gewöhnlicher Temperatur auf einander einwirken. Das sich ausscheidende, prachtvoll krystallisirende Tricykloacetonsuperoxyd, $(C_3H_6O_2)_3$, ist in Wasser unlöslich, in Benzol und Aether leicht löslich, schmilzt bei 97° und explodirt beim Stoſsen oder Erhitzen heftig, so daſs es als Pulver oder Sprengmittel Verwendung finden kann.

Joseph Bertrand. Ueber einige Ketone der Fettreihe mit hohen Molekulargewichten [2]). — Sie wurden aus Palmitinsäurechlorid und Zinkäthyl, beziehungsweise Zinkpropyl bereitet. Das *Aethylpentadecylketon (Octadekanon-3)*, $C_{15}H_{31}.CO.C_2H_5$, besteht aus büschelförmig vereinigten, perlmutterglänzenden, weiſsen, prismatischen Kryställchen; es schmilzt bei 53° und siedet unter 11 mm Druck bei 197,5°. Unmittelbar nach der Destillation liegt der Schmelzpunkt bei 50,5°, steigt aber bald wieder auf 53°. Das Keton löst sich nicht in Wasser, ziemlich leicht in Alkohol, sehr leicht in Aether, Ligroin etc. Das *Oxim*, $C_{15}H_{31}.C(NOH).C_2H_5$, ist ein weiſser, zwischen 42 und 44° schmelzender, nicht destillir-

---

[1]) Patentbl. 17, 120. — [2]) Bull. soc. chim. [3] 15, 764—768.

barer Körper. Das *Phenylhydrazon*, $C_{15}H_{31}.C(N_2HC_6H_5).C_2H_5$, ist eine unbeständige, rothe, syrupartige Flüssigkeit, die bei —10° fest wird. Das *Propylpentadecylketon*, $C_{15}H_{31}.CO.C_3H_7$, schmilzt in frisch destillirtem Zustande bei 48°, nach einiger Zeit oder nach dem Umkrystallisiren bei 50,5°. Es destillirt unter 11 mm Druck ohne grofse Zersetzung bei 211°. Bei der Oxydation mit Chromsäuremischung geben die beiden Ketone Pentadecylsäure[1]) vom Schmelzpunkt 51°. Das *Oxim*, $C_{15}H_{31}.C(NOH).C_3H_7$, schmilzt bei 28°. Das entsprechende *Phenylhydrazon*, $C_{15}H_{31}C(N_2HC_6H_5).C_3H_7$, gleicht seinem vorausgehenden Homologen und ist noch unbeständiger als dieses. Verfasser schliefst aus seinen Versuchen, dafs die Reactionsenergie der Säurechloride gegenüber den metallorganischen Verbindungen bei längerer Kohlenstoffkette nicht abnimmt; wohl aber nimmt die Beständigkeit der Hydrazone ab.

Maurice Delacre[2]): Sur la constitution de la pinacoline. — Delacre tritt für die symmetrische Formel des *Pinakolins* ein. Durch Behandlung des Pinakolylalkohols mit Jodwasserstoff erhielt er viel *Tetramethyläthylen* und eine kleine Menge einer bei 70 bis 73° siedenden Flüssigkeit, aus welcher durch Behandlung mit Brom und dann mit alkoholischer Kalilauge eine geringe Menge eines Acetylenkohlenwasserstoffs dargestellt wurde. Die Dehydratation des Pinakolylalkohols geht demnach normal vor sich. Die Untersuchung des von Buttlerow dargestellten Ketons lehrte, dafs derselbe von dem Pinakolin in einigen Punkten verschieden ist.

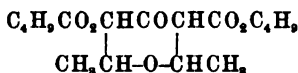
L. Claisen. Ueber eine eigenthümliche Umlagerung[3]). — Die den Acetalen correspondirenden Orthoäther der Ketone entstehen aus den Ketonen durch Behandlung mit Orthoameisenäther, wie schon beschrieben[4]). Diese Reaction auf das Acetophenon angewandt, liefert den Ketonorthoäther, der im Vacuum bei 107° siedet, bei gewöhnlichem Druck aber in Isoacetophenonäthyläther[5]) übergeht. Letzterer lagert sich bei geringem Erhitzen in Phenylpropylketon um. Ebenso wurde aus dem Acetophenonorthodimethyläther das Phenyläthylketon und aus dem Orthodipropyläther das Phenylbutylketon erhalten. Auch Benzophenon giebt mit Orthoameisensäuremethyl- und -äthyläther die beiden Orthoäther. Mit Anilin reagiren die Ketonorthoäther beim Kochen unter Bildung der Ketonanilide. Aus Brenztraubensäure wurden mittelst des Aethylorthoformiats folgende Verbindungen erhalten: 1. α-Diäthoxypropionsäureäther, ölig, Siedepunkt 191°. Er liefert

---

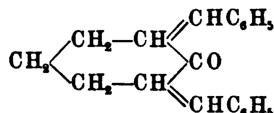
[1]) JB. f. 1879, 673. — [2]) Compt. rend. 123, 245—248. — [3]) Ber. 29, 2931—2933. — [4]) Daselbst, S. 1005. — [5]) Daselbst, S. 1006.

mit Phosphorsäureanhydrid den 2. α-Aethoxyacrylsäureäther, Siedepunkt 180°, der bei der Verseifung 3. α-Aethoxyacrylsäure giebt, Nadeln vom Schmelzpunkt 62°.

P. Petrenko-Kritschenko und E. Arzibascheff. Ueber den Einfluſs der Substitution auf den Gang einiger Reactionen [1]. — Analog dem Acetondicarbonsäureäthylester [2]) condensirt sich auch der entsprechende Isobutylester (Siedepunkt 220° unter 120 mm) relativ leicht mit Benzaldehyd oder mit Acetaldehyd, beim Einleiten von Salzsäure in das abgekühlte Gemisch der Agentien, unter Bildung von Pyronderivaten. Das Product aus Acetaldehyd ist ein Oel, siedet bei 218 bis 223° unter 60 mm, giebt mit Eisenchlorid tiefrothe Färbung und soll die Formel



haben. Viel weniger reactionsfähig sind Dimethyl- und Diäthylacetondicarbonsäureester. Im Hinblick auf Beobachtungen von Wallach in der Terpengruppe [3]) und auf die Thatsache, daſs Hexamethylenketon sich leicht mit 2 Mol. Benzaldehyd (mit Natriumäthylat) condensirt unter Bildung des gelben, in Alkohol schwer löslichen, bei 117° schmelzende Krystalle bildenden Körpers



stellen Verfasser Betrachtungen an über sterische Einflüsse, welche den Verlauf dieser Reactionen bestimmen sollen. Sie weisen ferner darauf hin, daſs der oben genannte Isobutylester isomer ist mit Tetramethylacetondicarbonsäureäthylester, von dem es bewiesen sei, „daſs einige seiner Ketonreactionen gedämpft sind"; sie zeigen weiter, daſs der Isobutylester leicht mit Phenylhydrazin (unter Erwärmung) reagirt, daſs er mit Phosphorpentachlorid unter heftiger Reaction eine Mischung von Mono- und Dichlorproduct giebt, daſs der Chloräther durch Salzsäure leicht verseift wird und daſs aus dieser sauren Lösung nadelförmige Krystalle der β-Chlorglutaconsäure sich ausscheiden. „Damit ist wieder einmal bewiesen, daſs die schwache Reactionsfähigkeit der tetrasubstituirten Acetondicarbonsäureester nur durch den hohen Grad der Substitution zu erklären ist — also durch den stereochemischen Einfluſs."

---

[1]) Ber. 29, 2051. — [2]) Daselbst, S. 994. — [3]) Daselbst, S. 1595.

G. Denigès. Extension de la réaction de Legal aux corps renferment le groupe acétyle ou ses dérivés [1]). — Die Reaction von Legal [2]) tritt nicht nur mit Aceton, sondern auch mit Methyläthylketon, Acetessigsäure, seinen Estern und Metallderivaten, Diäthylketon, Propylphenylketon, Acetaldehyd, Propanal, Pentanal, Aldol und Acetylaceton ein und besteht in einer intensiven Rothfärbung nach Zusatz von Nitroprussidnatrium, Alkalilauge und *sofortigem* Versetzen mit Eisessig, in einer Blaufärbung dagegen bei Acetophenon, Methyl-α-(oder β-)naphtylketon und Benzylidenaceton, dagegen versagt die Reaction bei Benzophenon, Phenylnaphtylketon, Formol, Benzaldehyd, Salicylaldehyd, Furfurol, Chloral, Bromal, sowie bei allen Derivaten der Essigsäure, wie Essigester, Acetamid und Glycocoll, dagegen zeigen die Acetderivate der Hydrazine (Acetylphenylhydrazin) eine schöne Blaufärbung, welche selbst auf Zusatz von Salzsäure sehr beständig ist, während die Färbungen mit Aldehyden und Ketonen durch Salzsäure abgeschwächt oder verändert werden; so geht die Blaufärbung beim Acetophenon in Roth über. Am empfindlichsten ist die Reaction für Acetylaceton. Verfasser leitet aus diesen Beobachtungen einige allgemeine Sätze ab, auf die verwiesen sei.

L. Claisen. Den Acetalen entsprechende Abkömmlinge der Ketone [3]). — Acetessigäther wird mittelst Orthoameisenäther in β-Diäthoxybuttersäureäther, $CH_3.C(OC_2H_5)_2.CH_2.COOC_2H_5$, verwandelt und die daraus dargestellte Säure durch Erhitzen in Kohlensäure und das Diäthylderivat des Ketons, $CH_3.C(OC_2H_5)_2.CH_3$, gespalten. Auch direct aus Aceton und Orthoameisenäther. Flüssig, Siedepunkt 114°. Dimethylderivat, Siedepunkt 77 bis 80°.

Säuren.

A. Guillot. Physikalische Eigenschaften der Säuren der Fettreihe [4]). — Verfasser giebt eine monographische Zusammenstellung der verschiedensten physikalischen Eigenschaften der normalen, gesättigten Fettsäuren, z. B. die thermischen Eigenschaften, Dichte, Löslichkeit in Wasser, Siedepunkt und Schmelzpunkt, Dampfdichte, Diffusion, Oberflächenspannung und Brechungsvermögen.

[1]) Bull. soc. chim [3] 15, 1058. — [2]) JB. f. 1888, 2599. — [3]) Chemikerzeit. 20, 243. — [4]) Freistehende Publication. Montpellier 1895, G. Firmin et Montane, 73 pp. Ref. Beibl. Ann. Phys. 20, 22.

Meslans und F. Girardet. Sur les fluorures d'acides [1]). — Meslans [2]) hat früher Acetylfluorid durch Umsetzung zwischen Acetylchlorid und trocknem Zinkfluorid erhalten. In der nämlichen Weise haben die Verfasser jetzt Propionylfluorid und Benzoylfluorid dargestellt. Die Reaction findet schon bei gewöhnlicher Temperatur statt und die Ausbeute ist beinahe quantitativ. Propionylfluorid, $C_2H_5.COF$, ist eine sehr flüchtige Flüssigkeit, die bei 44° siedet und Glas stark angreift. Benzoylfluorid, $C_6H_5.COF$, siedet bei 154°. Mit Wasser und Ammoniak reagiren die Fluoride wie die Chloride.

A. Colson. Mode de préparation des fluorures d'acides [3]). — Die Fluoride werden vortheilhaft dargestellt durch Einwirkung von wasserfreier Fluorwasserstoffsäure oder Natriumfluorid-Fluorwasserstoff, NaFHF, und concentrirter Schwefelsäure auf die Säureanhydride. Als Siedepunkt des Acetylfluorids geben die Verfasser 20,8° bei 770 mm an und als den des Propionylfluorids 43,5° bei 765 mm. Die spec. Gewichte wurden zu 1,037 resp. 0,974 bestimmt.

L. Vaccino und E. Thiele. Ueber Acylsuperoxyde und deren Einwirkung auf reducirende Körper [4]). — Nach dem von v. Pechmann und Vaccino [5]) angegebenen Verfahren wurden die Peroxyde verschiedener einbasischer und zweibasischer Säuren dargestellt. Es wurde in der Weise vorgegangen, dafs Natriumsuperoxydhydrat in Eiswasser gelöst, mit etwas Wasserstoffsuperoxyd versetzt und die Lösung unter kräftigem Umschütteln in die berechnete Menge Säurechlorid eingetragen wurde, oder dafs das Superoxydhydrat von einer 10 proc. Natriumacetatlösung aufgenommen und unter Eiskühlung mit der äquimolekularen Menge Säurechlorid geschüttelt wurde. Die erhaltenen Reactionsproducte wurden bei Löslichkeit in Aether mit demselben ausgeschüttelt, die ätherische Lösung mit Natriumsulfat getrocknet und im Exsiccator abgedunstet, bei Unlöslichkeit in Aether schnell abfiltrirt, mit Eiswasser, Alkohol und Aether gewaschen und auf Thon im Vacuum getrocknet. *Succinylperoxyd*, $C_4H_4O_4$, ist ein weifser, krystallinischer Körper, der in allen üblichen Solventien unlöslich ist. Es explodirt heftig bei 120°, schnell erhitzt schon unter 100°, ebenso zersetzt es sich mit äufserster Brisanz im trocknen Zustande bei leisem Druck und Reiben. *Fumarsäureperoxyd*, $C_4H_2O_4$, ebenfalls

---

[1]) Compt. rend. **122**, 239—242; Bull. soc. chim. [3] **15**, 343. — [2]) Compt. rend. **114**, 1030. — [3]) Daselbst **122**, 243—244. — [4]) Ber. **29**, 1724—1729. — [5]) Ber. **27**, 1510.

unlöslich in allen Mitteln, ist an der Luft äufserst leicht zersetzlich. Es ist weniger explosiv als das Succinylperoxyd, und zersetzt sich im Capillarrohre bei 80° unter schwacher Verpuffung. Der Gehalt an labilem Sauerstoff wurde mittelst titrirter, saurer Zinnchlorürlösung bestimmt. *Phenylacetsuperoxyd* wird aus Aether in schönen, fettglänzenden Tafeln erhalten. Es schmilzt bei 41°, verpufft an der Flamme und ist äufserst unbeständig. *Orthotoluylsäureperoxyd* läfst sich aus Alkohol durch vorsichtigen Wasserzusatz in undeutlichen Prismen erhalten. *Camphersäureperoxyd* ist ein höchst unbeständiges Product, dessen Verhalten darauf hindeutete, dafs ein Peroxyd vorlag. Ebenso unbeständig ist das aus Terephtalsäurechlorid gewonnene Product. Die Peroxyde der zweibasischen Säure weichen in vieler Beziehung von denen der einbasischen ab. Sie sind in den gebräuchlichen Mitteln unlöslich [1]), reagiren gegen ätherische Phenylhydrazinlösung unter Bildung von Imiden, gegen Thiosulfat unter Abscheidung von Schwefel. Sie zersetzen sich in trocknem Zustande schon bei blofser Berührung. Die in Alkohol und Aether leicht löslichen Peroxyde der einbasischen Säuren geben mit ätherischer Phenylhydrazinlösung substituirte Hydrazine und bleiben gegen Thiosulfat ohne Einwirkung. Sie sind in viel geringerem Grade und nur beim Erhitzen explosiv.

O. Schütz und W. Marckwald. Ueber optisch active Valeriansäure [2]). — Die bekannte optisch active (rechtsdrehende) Valeriansäure ist nur durch Oxydation des optisch activen Amylalkohols, dessen Reinheit bezweifelt werden mufs, erhalten worden. Die Verfasser haben versucht, die synthetisch dargestellte inactive Aethylmethylessigsäure zu spalten. Nach vergeblichen Versuchen mit verschiedenen Basen gelang dieses durch Eindampfen der Brucinsalzlösung. Doch ist die Trennung auch hier eine schwierige, denn die Brucinsalze der optisch entgegengesetzten Säuren sind, wie durch krystallographische Untersuchung von Fock bestätigt wurde, merkwürdiger Weise isomorph. Aus diesem Grunde konnte auch nur das schwerer lösliche Salz der l-Säure rein erhalten werden. Diese Säure zeigte einen Drehungswinkel α_D für das 100 mm-Rohr von — 16,3°. Auch die Rotationsdispersion der Säure wurde bestimmt. In ihren physikalischen Eigenschaften stimmt sie sonst mit der inactiven Säure fast überein. Ihr spec. Gewicht ist $d\frac{21}{20}$

[1]) Dies ist jedoch nicht der Fall bezüglich der allerdings ganz oberflächlich charakterisirten Peroxyde der Camphersäure und der Terephtalsäure. — [2]) Ber. **29**, 52—59.

0,936, und Siedepunkt 173 bis 174°. Bei —80° erstarrt sie noch nicht. Die Salze der beiden Säuren zeigen auch die gröfste Uebereinstimmung. Nur ist das Silbersalz der activen Säure schwerer löslich. Für dieses Salz fanden Verfasser bei 16° in 100 ccm Lösung 0,675 g, während Conrad und Bischoff[1]) für das Silbersalz der inactiven Säure die Löslichkeit bei 20° zu 1,128 in 100 Thln. Wasser angeben. — Die erhaltene d-Säure, welche das leichter lösliche Brucinsalz bildet, war mit inactiver Säure gemischt. Der höchste gefundene Drehungswinkel bei 100 mm Rohr war + 10°. — Bei der Bromirung der l-Säure findet Racemisirung statt, denn es bildet sich die früher bekannte inactive α-Bromäthylmethylessigsäure. — Aus den Untersuchungen ist ersichtlich, dafs die reinste active Valeriansäure, die früher beschrieben worden ist, noch 20 bis 25 Proc. Verunreinigungen enthalten hat und dafs auch der active Amylalkohol nicht als ein chemisches Individuum zu betrachten ist.

Julius Zellner. Zur Kenntnifs der Rapinsäure[2]). — Die von Reimer und Will[3]) im Rüböl aufgefundene *Rapinsäure*, der diese die Formel $C_{18}H_{34}O_3$ zuschreiben, wurde einer neuerlichen Untersuchung unterzogen. — Durch Erhitzen mit Jodphosphor auf dem Wasserbade geht sie in eine jodhaltige Säure über, die ein dickes, dunkelgelbes Oel bildet und amorphe Salze liefert. Das aus der alkoholischen Lösung der Säure durch eine alkoholisch-ammoniakalische Chlorcalciumlösung als fester, körniger Niederschlag erhaltene *Calciumsalz* besitzt die der Formel $(C_{18}H_{34}JO_2)_2Ca$ entsprechende Zusammensetzung. — Beim Behandeln der alkoholischen Lösung der jodhaltigen Säure mit Zink und Salzsäure entsteht *Stearinsäure*, $C_{18}H_{36}O_2$, was dafür spricht, dafs der Rapinsäure statt der oben angegebenen vielmehr die Formel $C_{18}H_{34}O_2$ zukommt. Dies wurde durch die Analyse des Zinksalzes, das durch mehrmaliges Lösen in Aether und Umkrystallisiren aus heifsem Alkohol gereinigt wurde, bestätigt. Die Rapinsäure ist demnach isomer mit der Oelsäure.

L. Darmstädter und J. Lifschütz. Beiträge zur Kenntnifs der Zusammensetzung des Wollfettes. IV[4]). — Aus dem in kaltem Alkohol löslichen Antheil der Kaliseife aus Wollfettwachs wurden isolirt: *Lanopalminsäure*, $C_{16}H_{32}O_3$ (34 Proc. des Säurengemenges), *Myristinsäure*, $C_{14}H_{28}O_2$, und *Carnaubasäure*, $C_{24}H_{48}O_2$ (zusammen 51 Proc.), eine noch nicht näher untersuchte *ölige*

[1]) JB. f. 1880, 784; vergl. Sedlitzky, JB. f. 1887, 1736. — [2]) Monatsh. Chem. 17, 309. — [3]) Ber. 20, 2385. — [4]) Ber. 29, 2890—2900.

Säure (15 Proc.), sowie eine (bei den Procentangaben nicht mitgerechnet) der *Capronsäure ähnliche* Säure. Zur Trennung, deren Einzelheiten im Original nachzusehen sind, wurde hauptsächlich von der fractionirten Fällung mit Magnesiumacetat aus alkoholisch-wässriger Lösung Gebrauch gemacht. Die (durch fractionirte Fällung mit Wasser aus methylalkoholischer Lösung) gereinigte *Lanopalminsäure* trocknet zu einer weifsen, pulverisirbaren Masse zusammen. Sie schmilzt klar bei 87 bis 88° und erstarrt bei 85 bis 83° zu strahlenförmigen Krystallen. In reinem Wasser ist sie unlöslich; bei Gegenwart von wenig Alkohol löst sie sich beim Kochen auf und erstarrt beim Erkalten zu einem Krystallbrei. In den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln ist sie leicht löslich. In wässrigen Alkalien ist die Säure unlöslich; bei Zusatz von wenig Alkohol löst sie sich in der Wärme auf. Das neutrale Kalisalz ist in Wasser nur in der Wärme beständig, während es in der Kälte in saures Salz und freies Alkali zerfällt. Auch die Salze der alkalischen Erden sind in Wasser unbeständig. Das Calciumsalz löst sich in kochendem, absolutem Alkohol ziemlich leicht; das Magnesiumsalz ist darin unlöslich. Bemerkenswerth ist die Fähigkeit der Lanopalminsäure, sich in geschmolzenem Zustande mit Wasser zu emulgiren, womit sie sich zu einer schwammähnlichen Masse zusammenballt. Mit der α-Oxypalmitinsäure von Hell und Jordanow[1] scheint die Lanopalminsäure nicht identisch zu sein. — Zur Gewinnung der Alkohole war die Rohseife aus Wollfettwachs mit Petroleumäther ausgezogen worden. Nach dem Verjagen des Lösungsmittels wurde der Rückstand durch Ausscheidung aus erst absolutem, dann mit Wasser versetztem Alkohol in vier Fractionen zerlegt. Die erste Fraction enthält *Cerylalkohol*, $C_{27}H_{56}O$, neben einem anderen, schwerer oxydirbaren, vielleicht isomeren Alkohol; aufserdem ist eine ungesättigte, anscheinend sauerstoffreichere Verbindung darin enthalten. Die zweite Fraction besteht fast ausschliefslich aus dem neuen *Carnaubylalkohol*, $C_{24}H_{50}O$. Dieser schmilzt in gereinigtem Zustande bei 68 bis 69° und erstarrt krystallinisch bei 67 bis 65°. Er ist in allen Lösungsmitteln viel leichter löslich, als die Alkohole der ersten Fraction. Wenn er aus verdünntem Aethylalkohol krystallisirt, so enthält er in lufttrocknem Zustande noch 73,3 Proc. Wasser. Durch Oxydation mit Chromsäure wird er in Carnaubasäure übergeführt. Die dritte Fraction besteht aus *Cholesterin*, dessen Identität mit der Verbindung aus Gallensteinen noch nicht sicher erwiesen ist. Die vierte Fraction, d. h. der beim Eindampfen der Mutterlauge

bleibende Rückstand, bestand der Hauptmenge nach aus unverseiftem Weichfett neben etwas Cholesterin. Die Mengenverhältnisse der Verseifungsproducte sind folgende: 1000 g rohes, bei 55 bis 60° schmelzendes Wollfettwachs gaben 330 g Rohalkohole, 416 g alkoholunlösliche Kaliseife, 362 g alkohollösliche Seife, als extrahirtes Kalksalz gewogen.

W. Autenrieth. Beiträge zur Beurtheilung der Isomerie der Crotonsäuren[1]. — Die beiden Crotonsäuren werden bekanntlich gegenwärtig als stereoisomer angesehen. Im Hinblick auf die Beobachtung Fittig's, dafs alle β, γ-ungesättigten Säuren sich beim Kochen mit Natronlauge theilweise in structurisomere α, β-ungesättigte Säuren umlagern, war die eine Hauptthatsache, auf die sich die Annahme einer Stereoisomerie stützte, nämlich, dafs identische Producte aus den isomeren Säuren mit Kalilauge entstehen, hinfällig geworden. Verfasser versuchte deswegen, im Anschlufs an seine früheren Untersuchungen[2] auf diesem Gebiete, durch Darstellung neuer Crotonsäurederivate, welche sich bei niedriger Temperatur bilden, neue Anhaltspunkte zur Beurtheilung der Isomeriefrage zu erhalten. Die Untersuchung bestätigte die Structuridentität der beiden Säuren. Natriumbenzylat reagirt mit dem Natriumsalz der β-Chlorisocrotonsäure leicht unter Bildung des Salzes der *β-Benzoxycrotonsäure*, $CH_3.C(OC_7H_7):CH.CO_2H$. Gerade so leicht reagirt die isomere β-Chlorcrotonsäure, wobei *dieselbe* Benzoxycrotonsäure entsteht. Diese krystallisirt aus Alkohol in feinen Nadeln, die bei 121,5 bis 122° schmelzen, ist gegen Alkalien beständig, wird aber beim Erwärmen mit verdünnten Mineralsäuren zersetzt. Ueber ihren Schmelzpunkt erhitzt, zerfällt die Säure glatt in Kohlendioxyd und *β-Benzoxypropylen*, $CH_3.C(OC_7H_7):CH_2$, das ein bei 191 bis 192° siedendes, angenehm riechendes Oel darstellt. — Werden die Natriumsalze der beiden Chlorcrotonsäuren mit Natriumbenzylmercaptid in der Kälte behandelt, so bilden sich zwei isomere *β-Thiobenzylcrotonsäuren*, $CH_3.C(SC_7H_7):CH.CO_2H$. Aus der β-Chlorisocrotonsäure entsteht, auch beim Erwärmen, nur die eine, die *β-Thiobenzylisocrotonsäure*, die aus Alkohol in Prismen krystallisirt und bei 130 bis 131° schmilzt. Die ganz reine β-Chlorcrotonsäure giebt in der Kälte nur die isomere *β-Thiobenzylcrotonsäure*, welche in bei 192 bis 194° schmelzenden Nadeln krystallisirt; in der Wärme entsteht aber ein Gemisch der isomeren Thiosäuren. Die β-Thiobenzylisocrotonsäure erhielt Verfasser auch beim Verseifen des

---

[1]) Ber. 29, 1639—1652. — [2]) JB. f. 1890, 1401 u. Ann. Chem. 259, 332.

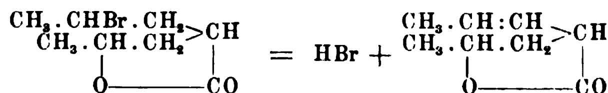
β-Dithiobenzylbuttersäureesters, $CH_3.C(SC_7H_7)_2.CH_2CO_2.C_2H_5$, der sich durch Einwirkung von Benzylmercaptan auf Acetessigester bildet. Namentlich diese Reaction ist für die Constitution der Säure beweisend. Die genannten isomeren Thiobenzylcrotonsäuren unterscheiden sich nicht nur in Bezug auf den Schmelzpunkt, sondern auch ihre Löslichkeitsverhältnisse sind verschieden. Die niedriger schmelzende löst sich bei 15° in 30 Thln. Alkohol, die höher schmelzende in 131 Thln. Bei längerem Erhitzen der letzteren im geschlossenen Rohre auf 130 bis 160° lagert sie sich theilweise in die isomere Thiobenzylisocrotonsäure um, welche somit auch hier die stabilere Modification darstellt. Beim Erhitzen über ihren Schmelzpunkt zerfallen beide Säuren in Kohlendioxyd und *dasselbe β-Thiobenzylpropylen*, $CH_3.C(S.C_7H_7):CH_2$, das eine ölige Flüssigkeit ist, die bei 225° siedet. — Aus diesen Untersuchungen ergiebt sich mit Bestimmtheit, dafs die beiden Chlorcrotonsäuren und folglich auch die entsprechenden Crotonsäuren nicht structurisomer sein können.

W. Autenrieth. Ueber einige neue Säurederivate der beiden isomeren β Chlorcrotonsäuren [1]. — Von den Säurederivaten dieser Säuren waren bis jetzt nur wenige bekannt. Aus den isomeren β-Chlorcrotonsäurechloriden lassen sich solche mit Leichtigkeit darstellen. Diese Chloride wurden durch Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf die reinen Säuren erhalten. Es zeigt sich hierbei, dafs das β-Chlorisocrotonsäurechlorid sich fast unzersetzt überdestilliren läfst, während das Chlorcrotonsäurechlorid bei der Destillation fast vollständig in das Chlorid der isomeren Säure übergeht. Zu den vorliegenden Versuchen wurden stets die rohen, undestillirten Chloride verwendet. — Ammoniak wirkt sehr heftig auf die Chloride ein. Aus β-Chlorisocrotonsäurechlorid entsteht hierbei nur das *β-Chlorisocrotonamid*, das aus Chloroform in perlmutterglänzenden Blättchen krystallisirt, bei 109 bis 110° schmilzt und bei 15° sich in 86 Thln. Wasser löst. Aus β-Chlorcrotonsäurechlorid und Ammoniak bildet sich dagegen ein Gemisch der beiden isomeren Amide, die durch ihre verschiedene Löslichkeit in Chloroform und Wasser von einander getrennt werden können. Das *β-Chlorcrotonamid* krystallisirt aus Wasser in schön ausgebildeten Prismen oder nicht glänzenden Nadeln, die bei 99 bis 101° schmelzen. Die Löslichkeitsbestimmung ergab, dafs das Amid bei 15° sich in 22 Thln. Wasser löst. Obgleich anzunehmen ist, dafs diesem Amid die labilere Configuration zukommt, lagert

[1] Ber. 29, 1665—1670.

es sich nicht beim Erhitzen in das Isomere um, sondern zersetzt sich hierbei vollständig. Weiter hat Verfasser die Anilide, α-Naphtylamide und β-Naphtolester der Säuren dargestellt. Das *β-Chlorisocrotonanilid*, $CH_3.CCl:CH.CO.NHC_6H_5$, krystallisirt aus Alkohol in flachen Nadeln, die bei 106° schmelzen. Das isomere *β-Chlorcrotonsäureanilid* bildet feine Prismen und schmilzt bei 123 bis 124°. Die entsprechenden *Naphtylamide* schmelzen bei 155°, resp. 169 bis 170°. Auch durch Einwirkung der Chlorcrotonsäurechloride auf alkalische β-Naphtollösung entstehen zwei verschiedene *Naphtolester*, $CH_3.CCl:CH.CO.OC_{10}H_7$. Der der Chlorisocrotonsäure krystallisirt in silberglänzenden Blättchen, die bei 67° schmelzen, während der der Chlorcrotonsäure eine undeutlich krystallinische, bei 99 bis 100° schmelzende Masse bildet. Die Isomerie wird also durch die extraradicalen Gruppen nicht zum Verschwinden gebracht.

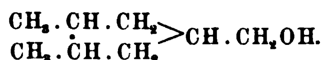
Erwin Oberreit. Bromwasserstoffaddition zu Diallylessigsäure und Diallylaceton[1]). — Die Versuche wurden in der Hoffnung unternommen, 1,5-Dibromüre und aus diesen Pentamethenderivate zu erhalten. Hjelt[2]) hat früher nachgewiesen, dafs aus freier Diallylessigsäure durch Anlagerung von Bromwasserstoff ein Bromlacton der Oxydipropylessigsäure entsteht. Verfasser wählte deswegen Diallylessigsäureäthylester als Ausgangsmaterial. Beim Sättigen dieses mit Bromwasserstoff wird Dibrompropylessigester gebildet, der indessen nicht rein, sondern mit dem schon erwähnten Bromlacton, durch Bromäthylabspaltung entstanden, erhalten wird. Wird das ölige Gemisch destillirt (29 mm Druck), so spaltet sich dann weiter Bromäthyl unter Lactonbildung, gleichzeitig aber auch Bromwasserstoff ab. Es entsteht neben dem bromhaltigen auch ein bromfreies Lacton:



Wird das undestillirte Product mit Zinkstaub und Alkohol behandelt, so bildet sich *Dipropylessigester* (Siedepunkt 183 bis 186°) und *α-Propylvalerolacton* (Siedepunkt 228 bis 231°). Ringschliefsung findet nicht statt. Diallylaceton wurde zuerst durch Behandlung der mit Wasser unterschichteten ätherischen Lösung mit Natrium in den *Diallylisopropylalkohol*, $(CH_2:CH.CH_2)_2.CH.CH(OH)CH_3$, der bei 184 bis 185° siedet, übergeführt und dieser

[1]) Ber. 29, 1998—2005. — [2]) JB. 1882, 872.

mit Bromwasserstoff gesättigt und nach längerem Stehen auf 70° erwärmt. Die Analyse des gereinigten Productes gab auf *Dibromdipropylisopropylalkohol*, $C_9H_{18}Br_2O$, stimmende Zahlen. Die Reduction mit Zinkstaub und Alkohol führt nicht zu einem einheitlichen Product. Dieses giebt nämlich bei der Rectification zwei Hauptfractionen. Die eine siedet bei 137 bis 140° und zeigt die Zusammensetzung C_9H_{20}, die andere, bei 158 bis 160° siedende, enthält vielleicht ein *Dimethylpentamethylencarbinol*,



$$\begin{matrix} CH_3.CH.CH_2 \\ CH_3.CH.CH_2 \end{matrix} > CH.CH_2OH.$$

Die Analysen stimmen annähernd auf die Formel $C_8H_{16}O$.

M. Fileti und G. Baldracco. Halogenderivate der Stearin-, Oel- und Elaïdinsäure[1]). — Die Chloraddition an Oel- und Elaïdinsäure verläuft am günstigsten, wenn man die Säuren in Chloroform oder Tetrachlorkohlenstoff löst und die berechnete Menge Chlor, in letztgenannter Flüssigkeit gelöst, unter Abkühlung langsam hinzufügt. Wenn das Lösungsmittel unter vermindertem Druck abdestillirt ist, erstarrt der Rückstand. Dem aus Oelsäure erhaltenen Product entzieht Ligroin eine geringe Menge *Tetrachlorstearinsäure*, $C_{18}H_{32}Cl_4O_2$ (aus Linolsäure entstanden), die in Nadeln krystallisirt und bei 124,5 bis 125° schmilzt. Das Hauptproduct, die *Dichlorstearinsäure* (aus Oelsäure), $C_{18}H_{34}Cl_2O_2$, bildet kleine, bei 36 bis 37° schmelzende Nadeln; die isomere Säure aus Elaïdinsäure dagegen glänzende Blättchen, welche bei 49 bis 49,5° schmelzen. Die Resultate weichen von Pietrowski's[2]) Angaben etwas ab. Durch längeres Kochen der Dichlorstearinsäure mit alkoholischer Kalilösung wurden die entsprechenden monochlorsubstituirten Säuren, $C_{18}H_{33}ClO_2$, erhalten. Die Monochlorölsäure schmilzt bei 12° und die Monochlorelaïdinsäure bei 26 bis 27°.

G. de Negri und G. Sburlati. Ueber das Holzöl (Woodoil)[3]). — Das Holzöl, welches aus Japan importirt wird und dort zum Wasserdichtmachen des Holzes und ähnlichen Zwecken benutzt wird, wird aus den Früchten eines Baumes isolirt, welcher als Abura giri und Jani kiri bezeichnet wird und verschiedene botanische Namen führt. Wie vor 20 Jahren Cloëz konnten die Verfasser aus dem Oel Elaeomargarinsäure, $C_{17}H_{30}O_2$, und Elaeol-

[1]) Chemikerzeit. 20, 239. — [2]) Ber. 23, 2531. — [3]) Ref. Chem. Centr. 68, I, 25.

säure isoliren. Das im Sonnenlicht verwandelte Oel enthielt die bei 72° schmelzende Elaeostearinsäure.

F. Krafft. Ueber Dehydroundecylensäure, $CH \vdots C.(CH_2)_8.CO_2H$ [1]. — Die vom Verfasser durch trockne Destillation des Ricinusöls in luftverdünntem Raume erhaltene Undecylensäure ist nach seinen Untersuchungen [2] eine ungesättigte Säure, $CH_2:CH(CH_2)_8.CO_2H$. Die Richtigkeit dieser Auffassung ist indessen von Fittig [3] angezweifelt worden. Verfasser versucht dieselbe durch neue Thatsachen zu stützen. Wird die aus Undecylensäuredibromid erhaltene Monobromundecylensäure, $C_{11}H_{19}BrO_2$, mit alkoholischem Kali auf 180° erhitzt, so bildet sich die bei 59,5° schmelzende *Undecolsäure*, $C_{11}H_{18}O_2$ [4]. Da das alkoholische Kali bei hoher Temperatur umlagernd einwirkt, kann man annehmen, daſs diese Säure die Formel $CH_3.C \vdots C.(CH_2)_7.CO_2H$ besitzt. Sie wird in der That bei der Oxydation glatt in Azelaïnsäure, $CO_2H.(CH_2)_7.CO_2H$, übergeführt. Daſs sie keine wahre acetylenartige Säure ist, ergiebt sich auch daraus, daſs sie eine Silberverbindung von der Zusammensetzung $C_{11}H_{17}O_2Ag$ giebt. Wird aber das Kaliumsalz der Monobromundecylensäure trocken destillirt, so entsteht eine isomere Säure: $C_{11}H_{18}BrO_2K = C_{11}H_{18}O_2 + KBr$. Sie erstarrt in der Vorlage zu einer groſsblättrigen Masse und schmilzt bei 42,5 bis 43°. Diese Säure, *Dehydroundecylensäure*, giebt bei vorsichtiger Oxydation mit Salpetersäure Sebacinsäure. Sie ist somit jedenfalls ohne Umlagerung, nur durch Wasserstoffentziehung aus der Undecylensäure entstanden und wäre demnach $CH \vdots C.(CH_2)_8.CO_2H$. Durch Erhitzen mit alkoholischem Kali geht sie in die isomere Undecolsäure über. Sie kann aber auch direct aus Undecylensäuredibromid erhalten werden, wenn diese mit einer zur Zersetzung unzureichenden Menge Kalihydrat zum Sieden erhitzt wird. Als eine wahre Acetylenverbindung giebt die Dehydroundecylensäure silberreiche Niederschläge. Der Aethylester der Säure erzeugt mit Silbernitrat eine Verbindung, $AgNO_3.AgC \vdots C(CH_2)_8.CO_2C_2H_5$, woraus sich die Acetylenconstitution sicher ergiebt.

Rudolph Fittig. Ueber die Umwandlung ungesättigter α-Oxysäuren in die isomeren γ-Ketonsäuren [5]. — Nachdem der Verfasser [6] nachgewiesen hatte, daſs die aus dem Cyanhydrin des Zimmtaldehyds mit verdünnter Salzsäure bereitete Säure nicht

[1] Ber. 29, 2232—2240. — [2] JB. f. 1877, 955; 1878, 735; Ber. 23, 2358. — [3] Ber. 27, 2761. — [4] JB. f. 1878, 736; Welander, Ber. 28, 1448. — [5] Ber. 29, 2582—2584. — [6] Ber. 28, 1724.

Phenyloxycrotonsäure, sondern Benzoylpropionsäure ist, hat er nunmehr mit Max Ginsberg durch eine geringe Abänderung des Verfahrens die wirkliche *Phenyloxycrotonsäure* dargestellt. Diese bildet sich ausschliefslich, wenn man der ätherischen Lösung des reinen Zimmtaldehydcyanhydrins unter Abkühlung mit Eiswasser so viel concentrirte Salzsäure hinzufügt, als sich beim Umschütteln damit mischt, und das Ganze einige Tage bei gewöhnlicher Temperatur in verschlossenen Gefäfsen stehen läfst, bis sich kein Salmiak mehr abscheidet. Die so gebildete Säure schmilzt bei 137°, 20° höher als Benzoylpropionsäure, von welcher sie in allen Eigenschaften verschieden ist. *Beim Kochen mit ganz verdünnter* (7 proc.) *Salzsäure geht sie glatt und nahezu quantitativ in Benzoylpropionsäure über.* Um zu erfahren, ob bei dieser auffälligen Umlagerung der vorhandene Benzolring von irgend welchem Einflusse ist, hat Verfasser in Gemeinschaft mit Milton Schaak die aus dem Cyanhydrin des Crotonaldehyds entstehende Säure studirt, mit welcher sich früher Lobry de Bruyn beschäftigt hat, ohne indefs das Cyanhydrin und die daraus gebildete Säure rein darzustellen. Das nicht ohne Mühe rein dargestellte *Crotonaldehydcyanhydrin* bildet eine farblose Flüssigkeit, welche sich selbst bei der Destillation im Vacuum theilweise in Crotonaldehyd und Blausäure spaltet. Wird das Cyanhydrin in der oben beschriebenen Weise behandelt, so bildet sich die durch ihre Salze gut charakterisirte *α-Oxypentensäure*, $CH_3.CH:CH.CH(OH)CO_2H$. Dieselbe bildet einen dicken, farblosen Syrup und spaltet schon im Vacuum unter beständiger Gewichtsabnahme Wasser ab. Sie giebt mit Phenylhydrazin kein Hydrazon, vereinigt sich aber mit 1 Mol. Brom zu einem gut krystallisirenden Additionsproduct. Wird das gut krystallisirende, in *Alkohol ganz unlösliche* Calciumsalz der Säure mit verdünnter Salzsäure am Rückflufskühler gekocht, so giebt die wiedergewonnene Säure ein Calciumsalz, *das in Alkohol vollständig löslich ist* und daraus in Nadeln mit 2 Mol. Krystallwasser krystallisirt. Dies ist das Verhalten des lävulinsauren Calciums. Die isolirte Säure erstarrte im Vacuum und schmolz bei 33°. Mit Phenylhydrazin gab sie das charakteristische Hydrazon der Lävulinsäure. Nach diesen Versuchen scheint es eine allgemein gültige Reaction zu sein, dafs α-Oxysäuren, welche die Gruppe $-CH:CH.CH(OH)CO_2H$ enthalten, sich beim Kochen mit verdünnter Salzsäure durch Umlagerung dieser Gruppe in $-CO.CH_2.CH_2.CO_2H$ in die isomeren γ-Ketonsäuren umwandeln.

E. A. Kehrer und E. Hofacker. Ueber die normale Dilä-

vulinsäure (4,7-Dekandionsäure)[1]. — In der von Ludwig und Kehrer beschriebenen δ-Furfuralllävulinsäure[2]) läſst sich der Furfuranring, ganz wie in der Furfuracrylsäure, leicht sprengen. Zu diesem Zwecke wird die Säure mit Alkohol und concentrirter Salzsäure am Rückfluſskühler erhitzt. Die Reaction findet folgendermaſsen statt: $CH:CH.CH:C.CH:CH.CO.CH_2.CH_2$ (Ring über O geschlossen)

$.CO_2H + 2H_2O = CO_2H.CH_2.CH_2.CO.CH_2.CH_2.CO.CH_2.CH_2$ $.CO_2H$. Die erhaltene neue Säure ist also eine *γ,γ-Diketosebacinsäure* oder *normale Dilävulinsäure*. Sie schmilzt bei 156 bis 157° und destillirt nicht unzersetzt. In Wasser leicht löslich, krystallisirt sie aus letzterem in glänzenden Blättchen. In Aether, Benzol u. s. w. ist die Säure fast unlöslich. Von ihren Salzen wurden analysirt: *Ammoniumsalz*, $C_{10}H_{12}O_6(NH_4)_2$, *neutrales Calciumsalz*, $C_{10}H_{12}O_6Ca$, $2H_2O$, *saures Calciumsalz*, das wasserfrei ist, *Baryumsalz*, $C_{10}H_{12}O_6Ba, H_2O$, sowie *Zink*- und *Silbersalz*, die kein Wasser enthalten. Der *Dimethylester* läſst sich leicht darstellen. Schmelzpunkt 98°. Daſs die Säure eine Diketonsäure ist, ergiebt sich namentlich daraus, daſs sie ein Diphenylhydrazon, sowie ein Dioxim giebt. Das *Diphenylhydrazon* der Säure schmilzt bei 111 bis 112°, das des Dimethylesters bei 105° und das des Diäthylesters bei 104 bis 105°. Wird die Dilävulinsäure mit Natronlauge neutralisirt und das berechnete Hydroxylaminchlorhydrat in concentrirter Lösung zugefügt, so scheidet sich nach einiger Zeit das *Dioxim*, $C_{10}H_{16}O_6N_2$, als eine bei 164 bis 165° schmelzende Krystallmasse aus. Auch die Dioxime des Dimethyl- und Diäthylesters wurden dargestellt. Sie schmelzen bei 108 bis 109° resp. 129 bis 130°. — Bei der Oxydation mit concentrirter Salpetersäure giebt die Säure hauptsächlich Bernsteinsäure und Oxalsäure; Essigsäure wird nicht gebildet. Die Reductionsversuche waren ohne Erfolg. Acetylchlorid und Essigsäureanhydrid lassen die Säure unverändert; wie andere wasserentziehende Mittel einwirken, soll später untersucht werden. Die Frage, in welcher Richtung eine eventuelle Wasserabspaltung hier stattfindet, bietet groſses Interesse.

Fr. Fichter. Ueber eine allgemeine synthetische Methode zur Gewinnung von γ,δ-ungesättigten Säuren[3]). — Aus den zweibasischen Ketonsäureestern lassen sich γ,δ-ungesättigte Säuren von beliebigem Kohlenstoffskelett darstellen in der Weise, daſs sie zu-

---

[1]) Ann. Chem. **294**, 165—182. — [2]) Ber. **24**, 2776; Hofäcker und Kehrer, Ber. **28**, 917. — [3]) Ber. **29**, 2367—2372.

erst durch Reduction in δ-Lactoncarbonsäuren übergeführt werden, die bei der Destillation die betreffenden ungesättigten Säuren liefern. Verfasser hat die Reactionsfolge bisher an einem Beispiel vollständig durchgeführt. — Acetoglutarsäureester wurde in verdünnter alkoholischer Lösung mit Natriumamalgam behandelt. Die gewonnene Säure erstarrte erst nach Erwärmen auf 120 bis 125°, liefs sich dann aus Aether-Ligroin krystallisiren und bildet Täfelchen, die bei 107 bis 108° schmelzen. Sie erwies sich als *δ-Caprolacton-γ-carbonsäure*, $CH_3.CH.CH(CO_2H).CH_2.CH_2$ (O——CO). Sie zerfliefst an der Luft zu einem Syrup, wie es die aliphatischen δ-Lactonsäuren thun. Ihre Calcium- und Baryumsalze sind leicht löslich. Wird sie destillirt, so giebt sie Kohlensäure ab, und man erhält ein Gemisch zweier Säuren, die sich durch Wasserdampf trennen lassen. Die nicht flüchtige schmilzt bei 152°, ist zweibasisch und mit der Lactoncarbonsäure isomer. Die flüchtige Säure erwies sich als *γ,δ-Hexensäure* (Hexen-2-säure-6), $CH_3.CH:CH.CH_2.CH_2.CO_2H$. Sie siedet bei 206,5°, ist bei gewöhnlicher Temperatur ölig, erstarrt aber bei —10° und schmilzt dann bei 0° und unterscheidet sich hierdurch von der isomeren Hydrosorbinsäure. Auch die Cadmiumsalze der beiden Säuren haben einen ganz verschiedenen Habitus. Die wichtigste Verschiedenheit liegt in dem Verhalten zur Natronlauge, von der die Hydrosorbinsäure zum Theil in α,β-Hexensäure umgelagert wird, die neue Säure aber keine Veränderung erleidet. Sie verhält sich in dieser Hinsicht wie Allylessigsäure und ist hierdurch als γ,δ-Säure charakterisirt.

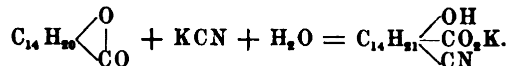
E. Hjelt. Ueber die Verseifung der alkylsubstituirten Malonsäureester [1]. — Die Leichtigkeit, mit der die alkylsubstituirten Malonsäureester sich verseifen lassen, ist sehr verschieden. Verfasser hat eine Reihe dieser Ester in Bezug auf ihre Verseifungsgeschwindigkeit in alkalischer Lösung untersucht. Es wurden alkoholische Lösungen angewandt, die $^1/_{20}$ Mol. des Esters und $^1/_{10}$ Mol. Kalihydrat im Liter enthielten. Das rückständige Alkali wurde nach bestimmten Zeiten durch Titration bestimmt. Es ergab sich, dafs die monoalkylsubstituirten Ester überhaupt ebenso leicht wie Malonsäureester verseift werden. Nur Isopropyl und Benzyl üben eine bedeutendere Depression aus. Sämmtliche dialkylsubstituirten Ester werden dagegen viel langsamer verseift. Die Stärke der Säuren ist hier nicht mafsgebend, sondern die

[1] Ber. 29, 110—111.

träge Verseifbarkeit der genannten Ester mufs auf sterische Verhältnisse im Moleküle zurückgeführt werden.

J. Bredt und J. Kallen. Ueber die Anlagerung von Blausäure an ungesättigte Carbonsäuren [1]. — Es ist den Verfassern gelungen, eine Methode zu finden, um Blausäure an die Ester ungesättigter Säuren anzulagern und so β-Nitrilcarbonsäureester zu gewinnen. Die Anwesenheit zweier negativer Radicale an einem der doppelt gebundenen Kohlenstoffatome ist jedenfalls für die Reaction begünstigend. Sie ist aber für das Stattfinden derselben kein unbedingtes Erfordernifs, wie die Beobachtung der Verfasser, dafs die ungesättigten Lactone, Cumarin und Helenin, sich leicht unter Lösung der Doppelbindung mit Blausäure in statu nascendi vereinigen, beweist. Benzalmalonsäureester in alkoholischer Lösung wurde mit einer wässrigen Cyankaliumlösung versetzt, die berechnete Menge Salzsäure zugefügt und das Ganze stehen gelassen. Nach Zusatz von Wasser schieden sich bei 48° schmelzende Krystalle des Additionsproductes (*Cyanbenzylmalonsäureester*) aus. Wurde aber ohne Zusatz von Salzsäure auf 50° erwärmt, so spaltete sich Kohlensäure (Kaliumbicarbonat) ab und die Lösung enthielt dann die Phenylcyanpropionsäure entweder als Ester oder Kaliumsalz, je nachdem weniger oder mehr Cyankalium zugesetzt worden war: $C_6H_5.CH:C(CO_2C_2H_5)_2 + 2KCN + 3H_2O = C_6H_5.CH(CN).CH_2.CO_2K + KHCO_3 + 2C_2H_5OH + CNH$. *Phenylcyanpropionsäureester* ist ölig, siedet unter 16 mm Druck bei 176° und wird leicht verseift. Die freie *Phenylcyanpropionsäure* schmilzt bei 150° und bildet wohlkrystallisirende Salze. Beim längeren Erwärmen mit Kaliumhydrat geht diese Säure in *Phenylbernsteinsäure*, $CO_2H.CH(C_6H_5).CH_2.CO_2H$, die früher von Spiegel [2] beschrieben worden ist, über. Das durch Destillation erhaltene *Anhydrid* schmilzt bei 150° (nicht 45 bis 50°, wie Spiegel angiebt). In gleicher Weise wurde aus Aethylidenmalonsäureester *Methylcyanpropionsäureester* (Siedepunkt 105 bis 106° unter 14 mm Druck) und Brenzweinsäure erhalten.

Das von Bredt und Pohst [3] früher beschriebene Alantolacton reagirt, in gleicher Weise mit Cyankalium behandelt, wie folgt:

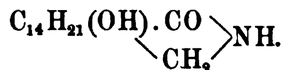


$$C_{14}H_{20}\left\langle\begin{array}{l}O\\|\\CO\end{array}\right. + KCN + H_2O = C_{14}H_{21}\left\langle\begin{array}{l}OH\\CO_2K\\CN\end{array}\right..$$

Es bildet sich zuerst alantsaures Kalium, an das sich die frei gemachte Blausäure anlagert. Mit Säuren versetzt, scheidet sich

[1]) Ann. Chem. 293, 338—371. — [2]) Daselbst 219, 30. — [3]) Daselbst 285, 349.

aus diesem Salze das *Hydroalantolactonitril*, $C_{14}H_{21}(CN)\left\langle\begin{matrix}O\\ |\\ CO\end{matrix}\right.$, aus. Es krystallisirt aus Alkohol in silberglänzenden Schuppen, die bei 132° schmelzen. Die entsprechende Oxysäure ist nicht beständig, wohl aber ihre Salze, von denen verschiedene dargestellt wurden. In alkoholischer Lösung mit Natrium reducirt, geht das Lactonitril in die bei 171° schmelzende entsprechende *Aminbase*, $C_{14}H_{21}(CH_2.NH_2)\left\langle\begin{matrix}O\\ |\\ CO\end{matrix}\right.$, über. Die Möglichkeit ist indessen nicht ausgeschlossen, dafs diese Verbindung nicht eine Lactonaminbase, sondern ein Lactam der Amidohomohydroalantsäure ist:



$$C_{14}H_{21}(OH)\begin{matrix}.CO\\ \diagdown CH_2\end{matrix}\!\!>NH.$$

Beim Erwärmen mit Kalihydrat geht das Lactonitril in das Salz der *Hydroalantdicarbonsäure*, $C_{14}H_{21}(OH)(CO_2H)_2$, über, die indessen, aus ihren Salzen frei gemacht, sich sofort in die *Hydroalantolactoncarbonsäure*, $C_{14}H_{21}(CO_2H)\left\langle\begin{matrix}O\\ |\\ CO\end{matrix}\right.$, verwandelt. Diese Säure kann auch durch directes Verseifen des Rohproductes, welches durch Erhitzen des Alantolactons mit Cyankalium gewonnen wird, erhalten werden. Sie krystallisirt aus Alkohol in prismatischen Nadeln und schmilzt bei 137°. Verschiedene Salze dieser Säure, sowie der entsprechenden Oxysäure wurden analysirt. In ähnlicher Weise reagirt auch Cyankalium mit Cumarin, doch wird das Nitril hier sofort verseift und man erhält unmittelbar die *Oxyphenylbernsteinsäure*, $C_6H_4(OH).CH(CO_2H).CH_2.CO_2H$, woraus hervorgeht, dafs das Cyan sich an das dem Carboxyl entferntere Kohlenstoffatom anlagert. Die genannte Säure ist auch im freien Zustande beständig. Sie schmilzt bei circa 150° und verliert dabei Wasser. Die entstandene Verbindung ist aber nicht das erwartete Lacton, sondern das *Säureanhydrid* (Schmelzpunkt 134°). Dafs dies der Fall ist, ergiebt sich daraus, dafs das Anhydrid, mit Acetylchlorid erwärmt, eine *Acetylverbindung* bildet (Schmelzpunkt 90°). Mit Wasser übergossen, löst es sich langsam auf unter Rückbildung der Säure.

Fr. Fichter und A. Herbrand. Ueber eine neue Darstellungsweise einiger Lactone der Fettreihe [1]). — Die Anhydride der zweibasischen Säuren lassen sich, wie die entsprechenden Säurechloride,

---

[1]) Ber. 29, 1192—1195.

mit Natriumamalgam zu Lactonen reduciren. Um die Operation auszuführen, wird das Anhydrid in Aether gelöst, Natriumamalgam (4 bis 5 Proc.) zugesetzt und verdünnte Salzsäure durch ein Trichterrohr unter die Aetherschicht eingetröpfelt. Nachdem das doppelte der berechneten Menge Amalgam und Salzsäure verbraucht ist, wird aus der Aetherlösung das Lacton in bekannter Weise isolirt. Aus Bernsteinsäureanhydrid wurde in der Weise Butyrolacton erhalten. Aus Brenzweinsäureanhydrid entstand ein bei 202 bis 203° siedendes *Methylbutyrolacton*, $C_5H_8O_3$, das sich als identisch mit dem von Hjelt[1]) aus Brenzweinsäurechlorid erhaltenen erwies. Die Constitution desselben ergab sich aus der Reduction mit Jodwasserstoff, die zu Methyläthylessigsäure führte. Die Methylgruppe nimmt also die α-Stellung ein: $\begin{matrix} CH_3.CH\text{—}CO \\ | \qquad\qquad \\ CH_2.CH_2 \end{matrix}\!\!>O$. Das Lacton hat das spec. Gewicht 1,065 bei 15° und löst sich in $1^1/_2$ bis 2 Theilen Wasser. Das Baryumsalz der entsprechenden Oxysäure bildet eine glasartige Masse, das Calciumsalz warzenförmig vereinigte Krystallaggregate, das Silbersalz glänzende Krystallflitterchen. Die Reduction des Glutarsäureanhydrids führte zu einem Körper, der sich nicht aus alkalischer Lösung ausäthern liefs und sich als δ-Oxyvaleriansäure erwies.

W. H. Bentley, E. Haworth und W. H. Perkin jun. On γ-Phenoxy-derivatives of Malonic acid and Acetic acid, and various Compounds used in the Synthesis of these Acids[2]). — Mit Versuchen beschäftigt, die $\alpha\alpha$-Methylisopropyladipinsäure synthetisch darzustellen, haben die Verfasser verschiedene neue Verbindungen dargestellt. Die *γ-Phenoxyäthylmalonsäure*, $C_6H_5O.CH_2.CH_2.CH(CO_2H)_2$, wurde durch Einwirkung von β-Bromphenyläthyläther auf Natriummalonsäureester und Verseifung des entstandenen Esters erhalten. Sie krystallisirt aus Xylol in kleinen Nadeln, die bei ungefähr 142° schmelzen. Wird sie bei 150 bis 160° und schliefslich kurze Zeit auf 200° erhitzt, geht sie unter Kohlensäureabspaltung vollständig in *Phenoxyäthylessigsäure*, $C_6H_5O.CH_2.CH_2.CH_2.CO_2H$, über, welche aus Petroleumäther in bei 64 bis 65° schmelzenden Platten krystallisirt. Durch Behandlung mit rauchender Bromwasserstoffsäure spaltet diese Säure Phenol ab und geht in ein Bromderivat über, das beim Kochen mit Natriumcarbonat und Ansäuern der Lösung Butyrolacton giebt. Wird Malonsäureester zweimal mit Natrium und Bromäthylphenyläther behandelt, so entsteht der Ester der *Diphenoxyäthylmalonsäure*,

---

[1]) JB. f. 1883, 1092. — [2]) Chem. Soc. J. 69, 161—175.

$(C_6H_5O.CH_2.CH_2)_2C(CO_2H)_2$. Die in kaltem Wasser unlösliche freie Säure krystallisirt aus 50proc. Essigsäure in rhombischen Prismen, die bei 150° unter Zersetzung schmelzen. Steigert man die Temperatur auf 180°, so resultirt die Diphenoxyäthylessigsäure, $(C_6H_5O.CH_2.CH_2)_2CH.CO_2H$, die sich aus Petroleumäther in federförmigen Gebilden ausscheidet und bei 88° schmilzt. Wenn letztgenannte Säure mit Chlorwasserstoff in Eisessig auf 130° erhitzt wird, so spaltet sich die eine Phenolgruppe ab und es entsteht die *β-Phenoxyäthyl-γ-hydroxybuttersäure*, $\frac{OH.CH_2.CH_2}{C_6H_5O.CH_2.CH_2}{>}CH.CO_2H$, die aus Benzol in Prismen krystallisirt, deren Schmelzpunkt bei 112° liegt. — Die Verfasser haben Bromphenyläthyläther auch auf Natriummethylmalonsäureester einwirken lassen. Die erhaltene *γ-Phenoxyäthyl-α-methylmalonsäure* krystallisirt aus Benzol in Prismen und schmilzt bei 125°. Die daraus durch Kohlensäureabspaltung gebildete *γ-Phenoxyäthyl-α-methylessigsäure*, $C_6H_5O.CH_2.CH_2.CH(CH_3).CO_2H$, siedet unter 45 mm Druck bei 207° und erstarrt zu kleinen, bei 80° schmelzenden Krystallen. Dieselbe Säure wurde auch nach der Acetessigestermethode dargestellt. Wird sie mit rauchender Bromwasserstoffsäure behandelt, so entsteht *α-Methyl-γ-brombuttersäure*, die sehr unbeständig ist und leicht in α-Methylbutyrolacton übergeht. Auch der Aethyläther der genannten Säure ist unbeständig und läfst sich nicht destilliren. Das Lacton ist identisch mit dem von Marburg[1]) dargestellten Methylbutyrolacton. Von Phosphorpentachlorid wird dieses in *γ-Chlor-α-methylbutyrylchlorid*, $CH_2Cl.CH_2.CH(CH_3).COCl$, übergeführt, das mit Anilin ein bei 106° schmelzendes Anilid giebt.

In vorstehender Abhandlung sind noch folgende Derivate des Phenyläthers beschrieben. *Glycolmonophenyläther*, $C_6H_5O.CH_2.CH_2.OH$, durch Einwirkung von Glycolchlorhydrin auf Natriumphenolat in alkoholischer Lösung erhalten, ist ein dickflüssiges, in Wasser unlösliches Oel. *β-Chloräthylphenyläther*, $C_6H_5O.CH_2.CH_2Cl$, welcher früher von Henry[1]) beschrieben ist, entsteht durch Umsetzung zwischen Natriumphenolat und Aethylenchlorid, bildet eine krystallinische Masse, die bei 28° schmilzt und bei 220° siedet. Der entsprechende *Bromphenyläther* schmilzt bei 35° und destillirt unter 40 mm Druck bei 144°. Er ist früher von Weddige[2]) dargestellt. Bei letztgenannten Reactionen entsteht nebenbei *Aethylendiphenyläther*, $C_6H_5O.CH_2.CH_2.OC_6H_5$, der in den Rückständen nach der Destillation des Brom- (und

[1]) Ber. 28, 8. — [2]) JB. f. 1883, 882. — [3]) JB. f. 1881, 535.

Chlor-)äthylphenyläthers enthalten ist. Als Schmelzpunkt dieser zuerst von Burr[1]) dargestellten Verbindung wurde 96° gefunden. Wirkt Methylenjodid auf Natriumphenolat, so entsteht Methylendiphenyläther, $C_6H_5.O.CH_2O.C_6H_5$, der einen Syrup bildet, unter 50 mm Druck bei 205° siedet und bei 0° zu einer festen, bei 15° schmelzenden Krystallmasse erstarrt.

Arth. Einwirkung von Phenylisocyanat auf Pimelinsäure aus Menthol[2]). — Man erhält bei dieser Reaction ein *Dianilid*, $C_5H_{10}(CO.NH.C_6H_5)_2$, das, bis auf 300° erhitzt, sich zersetzt, ohne ein Phenylimid zu bilden, woraus hervorgeht, dafs die fragliche Pimelinsäure keine substituirte Bernsteinsäure ist.

Clemens Montemartini. Ueber Dimethyl-2-3-pentandisäure (α, β-Dimethylglutarsäure)[3]). — Bei der Einwirkung von γ-Chlorbuttersäureester auf Natriummethylmalonsäureester hat Verfasser früher zwei isomere Säuren erhalten, die bei 63° schmelzende *Methyladipinsäure* und eine flüssige Säure, welche eine Dimethylglutarsäure sein könnte. Um die Constitution der letzteren aufzuklären, hat Verfasser die α, β-Dimethylglutarsäure synthetisch dargestellt. Aus Methyllävulinsäureester und Cyanwasserstoff und Verseifung des entstandenen Nitrils hat Verfasser den *α, β-Dimethyl-α-oxyglutarsäureester* erhalten. Dieser läfst sich mit Jodwasserstoff zu der betreffenden *Dimethylglutarsäure*, $CO_2H.CH(CH_3).CH(CH_3).CH_2.CO_2H$, reduciren. Die erhaltene Säure ist flüssig und erstarrt nicht nach monatelangem Stehen im Vacuum. Sie destillirt im Vacuum bei circa 200°, sich dabei zum Theil in Anhydrid verwandelnd. Dieses, welches flüssig ist, bildet sich auch leicht durch Kochen der Säure mit Acetylchlorid. Die Säure hat sich als völlig identisch mit der erwähnten, früher vom Verfasser erhaltenen flüssigen Säure erwiesen.

W. O. Emery. Zur Einwirkung von β-Bromlävulinsäureester auf Natriummalonsäureester[4]). — Conrad und Guthzeit[5]) haben durch Einwirkung von β-Chlor- und β-Bromlävulinsäureester auf Natriummalonsäureester eine Tricarbonsäure erhalten, die beim Erhitzen unter Kohlensäureabspaltung in eine Säure übergeht, die sie als β-Acetylglutarsäure ansehen. Sie stimmt indessen in ihren Eigenschaften nicht mit der vom Verfasser dargestellten, in einem untenstehenden Referate (S. 693) beschriebenen β-Acetylglutarsäure, wohl aber mit der *Acetonylbernsteinsäure* überein. Verfasser hat

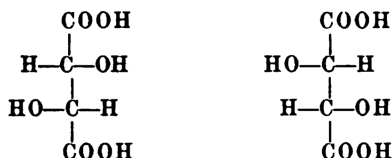
---

[1]) JB. f. 1869, 437. — [2]) Bull. soc. chim. [3] 15, 7. — [3]) Ber. 29, 2058—2061; Gazz. chim. ital. 26, 259. — [4]) J. pr. Chem. 53, 308—312. — [5]) Ann. Chem. 229, 249.

die Synthese wiederholt und die Identität der erhaltenen Säure mit der letztgenannten festgestellt. Die Reaction zwischen β-Bromlävulinsäureester und Malonsäureester nimmt also einen anomalen Verlauf. Verfasser nimmt an, dafs aus dem β-Bromlävulinsäureester zuerst unter Bromwasserstoffabspaltung Acetacrylsäureester entsteht, der dann mit Natriummalonsäureester zu Natriumacetonylcarboxylbernsteinsäureester sich vereinigt. Es gelang dem Verfasser in der That, aus Acrylsäureester und Natriummalonsäureester den Acetonylcarboxylbernsteinsäureester und aus diesem die Acetonylbernsteinsäure darzustellen.

P. Walden. Ueber die gegenseitige Umwandlung optischer Antipoden [1]. — Es ist Verfasser gelungen, einen Weg zu finden, die gewöhnliche linksdrehende Aepfelsäure in ihre rechtsdrehenden Isomeren überzuführen und vice versa, ohne vorhergehende Inactivirung. l-Aepfelsäuredimethylester wird durch Phosphorchlorid und -bromid in die Ester der d-Chlorbernsteinsäure und d-Brombernsteinsäure verwandelt. Die erstgenannte Säure giebt nun, wenn sie mit Kaliumcarbonat neutralisirt und mit Silbernitratlösung gekocht wird, d-Aepfelsäure. Andererseits liefert die aus dieser erhaltene l-Brombernsteinsäure bei der gleichen Behandlung die l-Aepfelsäure. Ein Kreisprocefs, ohne intermediäre Racemisirung, läfst sich somit durchführen bei Anwendung von Phosphorpentachlorid (und -pentabromid) als umwandelndes Agens.

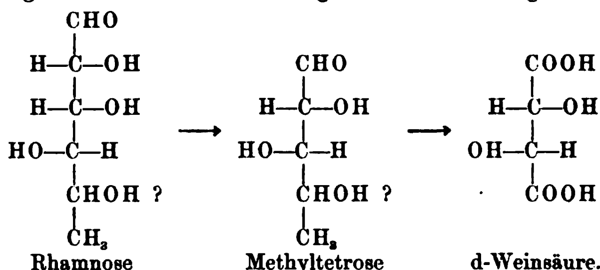
E. Fischer. Configuration der Weinsäure [2]. — Ueber die Configuration der d-Weinsäure herrscht eine gewisse Unsicherheit, indem nach den bis jetzt bekannten Thatsachen die Wahl noch offen steht zwischen den beiden Formeln:



Nach vielen vergeblichen Versuchen ist es E. Fischer gelungen, diese Frage zu entscheiden. Ausgehend von der Rhamnose, hat er diese nach der Methode von Wohl [3]) zu einer Methyltetrose abgebaut, die bei der Oxydation d-Weinsäure giebt. Zu diesem Zwecke wurde das Rhamnoseoxim mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat erwärmt. Das erhaltene *Tetracetylrhamnonsäurenitril*, $CH_3(CH.O.C_2H_3O)_4.CN$, schmilzt bei 69 bis 70°. Mit

[1]) Ber. 29, 133—138. — [2]) Berl. Akad. Ber. 14, 353—358. — [3]) Ber. 26, 730.

einer ammoniakalischen Lösung von Silberoxyd behandelt, geht das Nitril in die *Acetamidverbindung* der Methyltetrose, $C_9H_{18}N_2O_5$, über. Diese Substanz ist leicht löslich in Wasser und krystallisirt daraus in Prismen, die bei 196 bis 200° schmelzen und süfs schmecken. Sie kann direct, ohne Abscheidung der Tetrose, oxydirt werden. Zu diesem Zwecke wird sie erst mit 3 proc. Salpetersäure auf dem Wasserbade erhitzt, die Lösung zur Hälfte abgedunstet und nach Zusatz von so viel starker Salpetersäure, dafs die Flüssigkeit 32 Proc. Säure enthält, auf 55 bis 60° erwärmt. Aus der Lösung läfst sich nur Rechtsweinsäure abscheiden. Die Configuration dieser Säure ergiebt sich wie folgt:



Rhamnose Methyltetrose d-Weinsäure.

Aus der Configuration der d-Weinsäure ergiebt sich die der entsprechenden Aepfelsäure, sowie die der Asparaginsäure.

W. Marckwald. Ueber ein bequemes Verfahren zur Gewinnung der Linksweinsäure[1]). — Nach einer Modification des Verfahrens von Bremer läfst sich die l-Weinsäure leicht und nahezu quantitativ aus der Traubensäure gewinnen. Man trägt in eine siedende, wässrige Lösung von Traubensäure die Hälfte des zur Bildung des sauren Salzes erforderlichen Cinchonins ein und fügt so viel Wasser zu, als zur Bildung einer klaren Lösung erforderlich ist. Beim Erkalten krystallisirt reines l-weinsaures Cinchonin aus. Durch Ueberführung in das Bleisalz und Zerlegen dieses mit Schwefelwasserstoff erhält man die freie Säure. Aus dem Filtrat des l-weinsauren Cinchonins krystallisirt ein Theil des d-weinsauren Salzes aus. Die rückständige saure Mutterlauge wird weiter auf d-Säure sowie unveränderte Traubensäure verarbeitet und letztere wieder zur Darstellung von l-Weinsäure benutzt.

W. O. Emery. Ueber zwei isomere Ketodicarbonsäuren[2]). — Verfasser hat früher[3]) die α- und β-Acettricarballylsäureester dargestellt. Werden diese mit Salzsäure erhitzt, so werden sie

[1]) Ber. 29, 42—43. — [2]) J. pr. Chem. 53, 303—307. — [3]) Ber. 23, 3755—3756.

analog dem substituirten Acetessigester gespalten unter Bildung zweier isomerer Ketodicarbonsäuren. Aus dem α-Acettricarballyltricarbonsäureester erhält man die *Acetonylbernsteinsäure*,

$$\begin{array}{l} CH_3.CO.CH_2.CH.CO_2H \\ \qquad\qquad\quad | \\ \qquad\qquad\quad CH_2.CO_2H \end{array}$$

, die in Wasser leicht löslich ist und daraus in Blättchen krystallisirt, die bei 107° schmelzen. Bei der Destillation im Vacuum destillirt unter 12 mm Druck bei ca. 200° ein dickflüssiges Oel über, das bald erstarrt. Es ist das Anhydrid der Acetonylbernsteinsäure, das, aus Chloroform unter Zusatz von Schwefelkohlenstoff umkrystallisirt, kleine, bei 95° schmelzende Prismen bildet. In heifsem Wasser gelöst, geht es wieder in die Säure über. — Aus β-Acetglutarsäure entsteht bei der Spaltung die *β-Acetylglutarsäure*, $CH_3.CO.CH(CH_2.CO_2H)_2$, jedoch unmittelbar in Form ihres Anhydrids, das aus Wasser oder Aether strahlig krystallisirt und bei 102° schmilzt. Es konnte bis jetzt nicht in die freie Säure umgewandelt werden. Die Salze der Säure sind beständig.

N. Zelinsky und N. Tschernoswitow. Ueber stereoisomere Dimethyltricarballylsäuren [1]. — Als Rohmaterial zur Darstellung der symmetrischen Dimethyltricarballylsäuren wurde der durch Einwirkung von 2 Mol. Brompropionsäureester auf 1 Mol. Cyanessigester in Gegenwart von 2 Atomen Natrium erhaltene Dimethylcyantricarbonsäureester angewandt. Der bei 190 bis 210° siedende Antheil des Esters wurde in gewöhnlicher Weise mit Schwefelsäure verseift. Die erhaltene *Dimethyltricarballylsäure*, $C_8H_{12}O_6$, bildet asymmetrische Prismen, schmilzt bei 203 bis 204°, ist in Wasser schwer löslich, in Benzol und Chloroform unlöslich, in Alkohol und Aether leicht löslich. Erwärmt man sie mit Acetylchlorid, so bildet sich eine in Chloroform lösliche *Anhydrosäure*, $C_8H_{10}O_5$, die bei 111 bis 113° schmilzt und mit Wasser erwärmt die Ausgangssäure wiedergiebt. Wird diese aber auf 210° erhitzt, so entsteht eine andere isomere Anhydrosäure, die eine dicke, zähe Masse bildet, aus der mit Wasser nicht die ursprüngliche, sondern eine isomere, in dünnen Nadeln krystallisirende Dimethyltricarballylsäure resultirt, die in Wasser leicht löslich ist und bei 146 bis 147° schmilzt. — Aus den Mutterlaugen der durch Verseifen erhaltenen hochschmelzenden Säure konnten die Verfasser zwei isomere Säuren isoliren, die eine bei 148 bis 149° schmelzend, welche identisch mit der oben genannten, durch Umlagerung gebildeten Säure ist, und die andere mit dem Schmelzpunkte 175 bis 176°

[1] Ber. 29, 333—339.

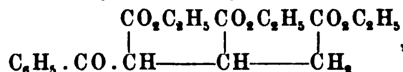
und in strahlenförmig gruppirten Nadeln krystallisirend. Beim Erhitzen auf 210° verhalten sich die beiden Säuren gleich. Sie geben die dickflüssige Anhydrosäure, welche durch Wasseraufnahme in die bei 203 bis 204° schmelzende Dimethyltricarballylsäure übergeht. Mit Acetylchlorid geben sie aber verschiedene Anhydrosäuren, die bei 117 bis 119°, resp. 129 bis 130° schmelzen und mit Wasser in die ursprünglichen Säuren zurückverwandelt werden. Nach diesen Untersuchungen existiren also drei isomere symmetrische Dimethyltricarballylsäuren, obgleich die Säure nur zwei asymmetrische Kohlenstoffatome enthält. Von den symmetrischen disubstituirten Bernsteinsäuren und Glutarsäuren unterscheiden sie sich dadurch, dafs sie sich alle mit gleicher Leichtigkeit anhydrisiren.

N. Zelinsky. Zur Kenntnifs der stereoisomeren Dimethyltricarballylsäuren [1]). — Von den drei isomeren Säuren, die Verfasser und Tschernoswitow als stereoisomere Dimethyltricarballylsäuren beschrieben haben, könnte möglicher Weise eine α-Methyl-β-carboxyladipinsäure sein, wenn nämlich die Reaction zwischen Brompropionsäureester und Natriumcyanessigester in anormaler Weise, wie bei Bromisobuttersäureester, verlaufen wäre. Um festzustellen, inwieweit die drei Säuren mit einander chemisch verwandt sind, hat Verfasser ihre elektrische Leitfähigkeit bestimmt und als Constanten gefunden:

		K
Säure-Schmelzpunkt	148 bis 149°	0,051
" "	175 „ 176°	0,054
" "	203 „ 204°	0,042

Die Säuren scheinen also gleichartig constituirt zu sein und sind somit alle als substituirte Tricarballylsäuren anzusehen. Verfasser nimmt an, dafs die zwei erstgenannten Säuren beide dem malenoiden oder Mesotypus angehören und mit den von Fischer dargestellten inactiven Trioxyglutarsäuren analog configurirt sind. Die bei 203 bis 204° schmelzende Säure wäre die fumaroide oder Parasäure.

W. O. Emery. Ueber α- und β-Benzoyltricarballylsäureester [2]). — Der α-Benzoyltricarballylsäureester,

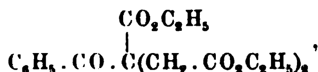


$$\begin{array}{cccc} & CO_2C_2H_5 & CO_2C_2H_5 & CO_2C_2H_5 \\ & | & | & | \\ C_6H_5.CO. & CH & ——CH & ——CH_2 \end{array},$$

wurde durch Umsetzung zwischen Benzoylessigester, Natriumäthylat und Chlorbernsteinsäureester erhalten. Unter etwa 16 mm Druck destillirt er bei 250° in Gestalt eines grün fluoresceïrenden Oeles.

[1]) Ber. 29, 616—618. — [2]) J. pr. Chem. 53, 312—314.

Mit Salzsäure gekocht, verwandelt er sich in Phenacylbernsteinsäure vom Schmelzpunkt 156 bis 157°, welche, auf 240° erhitzt, in ihr bei 147 bis 148° schmelzendes Anhydrid übergeht. — β-Benzoyltricarballylsäureester,



$$C_6H_5.CO.\overset{\displaystyle CO_2C_2H_5}{\overset{|}{C}}(CH_2.CO_2C_2H_5)_2,$$

entsteht bei Einwirkung von Bromessigester auf Benzoylbernsteinsäureester in Gegenwart von Natriumäthylat. Er siedet unter 14 mm Druck bei 225°. Durch längeres Kochen mit Salzsäure liefert er β-Benzoylglutarsäure, die nicht die ausgeprägte Neigung zur Anhydridbildung, wie sie bei der β-Acetglutarsäure beobachtet wurde, zeigt.

Gust. Komppa. Versuche zur Darstellung der Camphoronsäure und ihrer Abkömmlinge [1]). — Verfasser hat eine synthetische Darstellung der Camphoronsäure durch Einwirkung von Bromtrimethylbernsteinsäureester auf Natriummalonsäureester, Verseifen des entstandenen Esters und Kohlensäureabspaltung aus der gebildeten Trimethylpropantetracarbonsäure, durchzuführen beabsichtigt. Um die Bromtrimethylbernsteinsäure zu erhalten, hat Verfasser, da die Trimethylbernsteinsäure sich nicht glatt bromiren liefs, die entsprechende Oxysäure dargestellt. Zu diesem Zwecke wurde Dimethylacetessigester in Aetherlösung mit Kaliumcyanid und Salzsäure in der Kälte behandelt, wonach die Lösung mit Salzsäure erhitzt wurde. Die Oxytrimethylbernsteinsäure, $C_2(CH_3)_3(OH)(CO_2H)_2$, wird aus Essigäther umkrystallisirt und bildet so rhombische Krystalle, deren Schmelzpunkt je nach der Schnelligkeit des Erhitzens bei 155 bis 156° resp. 158 bis 159° liegt. In Wasser ist die Säure leicht löslich und wird daraus in Form kugeliger Aggregate rhombischer Tafeln, die bei 156 bis 157° schmelzen, erhalten. In heifsem Benzol ist die Säure schwer löslich. Das leicht lösliche *Calciumsalz* hat die Zusammensetzung $C_7H_{10}O_5Ca + {}^1/_2 H_2O$. Durch Acetylchlorid wird die Säure in ein *acetylirtes Anhydrid*, $C_2(CH_3)_3(OC_2H_3O)(CO)_2O$, übergeführt, das aus Ligroinlösung sich in flachen, bei 68° schmelzenden Nadeln abscheidet. Durch p-Toluidin wird das Anhydrid in ein bei 131° schmelzendes *acetylirtes Tolil* verwandelt. Wird die Oxysäure mit Anilin gekocht, so resultirt das *Anil*, welches bei 145° schmilzt. Das entsprechende *p-Tolil* schmilzt bei 185° und giebt, mit Acetylchlorid behandelt, das schon erwähnte acetylirte Tolil.

[1]) Ber. 29, 1619—1625.

Diese in kaltem Alkohol schwer, in heifsem leichter löslichen Verbindungen eignen sich zur Reindarstellung und Charakterisirung der Oxytrimethylbernsteinsäure. Die Versuche, die Säure zu esterificiren, ergaben schlechte Ausbeuten. — Ob die Säure mit den von Kachler [1]) und von Tiemann [2]) beschriebenen Oxytrimethylbernsteinsäuren identisch ist, läfst sich nicht bestimmt sagen.

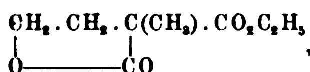
F. Mann und B. Tollens. Bildung von Furfurol und Kohlensäure aus Glucuronsäure [3]). — Die Glucuronsäure wurde aus Euxanthinsäure durch zweistündiges Erhitzen derselben mit 10 proc. Schwefelsäure im Autoclaven auf 130 bis 135° dargestellt. Den Schmelzpunkt des reinen Glucuronsäurelactons fanden die Verfasser bei 170 bis 175° und die Bestimmung der spec. Drehung desselben ergab $[\alpha]_D = + 18{,}2$ bis 18,3. Dafs die Glucuronsäure, wenn man sie mit Salzsäure destillirt, Furfurol liefert, ist schon früher von Günther, de Chalmot und Tollens beobachtet worden [4]). Die Verfasser haben diese Reaction in quantitativer Hinsicht studirt, wobei das Furfurol gewichtsanalytisch als Hydrazon bestimmt wurde. Die Ausbeute an Furfurol betrug bei Anwendung mäfsiger Mengen im Mittel 17,23 Proc. Die gleichzeitig entwickelte Kohlensäure entsprach der Gleichung $C_6H_8O_6 = C_5H_4O_2 + 2H_2O + CO_2$, während ein grofser Antheil des zuerst entstehenden Furfurols zu Huminsubstanz condensirt wird. Von Derivaten des Furfurols gaben bei Destillation mit Salzsäure: Euxanthinsäure 6,16 bis 7,19 Proc., Urochloralsäure 9,90 bis 10,3 Proc. und urobutylchloralsaures Kalium 9,50 Proc. Furfurol.

Richard Marburg. Ein Beitrag zur Constitution der Vinaconsäure [5]). — Die von Roeder zuerst dargestellte Vinaconsäure wurde bekanntlich von Fittig als Vinylmalonsäure angesehen [6]), von Perkin jun. aber als Trimethylendicarbonsäure angesprochen [7]). Sie verhält sich wie eine ungesättigte Säure, was indessen keineswegs mit der Trimethylenformel im Widerspruch steht, denn die cyklische Verkettung in Trimethylen wird bekanntlich leicht gesprengt. Die vom Verfasser auf Anregung Fittig's angestellten Versuche haben die Constitutionsfrage zu Gunsten der Perkin'schen Auffassung endgültig entschieden. Die Versuche bezogen sich auf die Einwirkung von Aethylenbromid auf Natriumisobernsteinsäureester, sowie von Propylenbromid auf Natriummalonsäureester. Wäre die Vinaconsäure eine Vinylmalonsäure, so

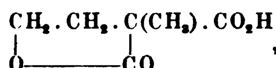
---

[1]) JB. f. 1878, 640. — [2]) Ber. 28, 1351 u. 2173. — [3]) Ann. Chem. 290, 155—158. — [4]) Ber. 25, 2569. — [5]) Ann. Chem. 294, 89—134. — [6]) JB. f. 1885, 1394. — [7]) JB. f. 1884, 1081.

müfsten die beiden Reactionen zu Homologen derselben führen. Eine homologe Trimethylendicarbonsäure kann aber nur nach der zweiten Reaction entstehen, denn im ersteren Falle ist das zweite Wasserstoffatom des Malonsäureesters mit Methyl substituirt, weshalb das Aethylenbromid nur einmal substituirend in 1 Mol. Malonsäureester eingreifen kann. Das durch Einwirkung von Aethylenbromid und Natriumäthylat auf Isobernsteinsäureester erhaltene Reactionsgemisch wurde bei 8 mm Druck destillirt, wobei aufser unverändertem Isobernsteinsäureester als Hauptproduct ein bei 134 bis 135° siedendes Oel erhalten wurde, das sich als *γ-Bromäthylisobernsteinsäureester*, $CH_2Br . CH_2 . C(CH_3)(CO_2C_2H_5)_2$, erwies. Bei Anwendung von Aethylenchlorid wurde in entsprechender Weise *γ-Chloräthylisobernsteinsäureester*, der unter 9 mm Druck bei 127 bis 128° siedet, gebildet. Als Nebenproduct entstand in beiden Fällen etwas *Dimethylbutantetracarbonsäureester*, $(CO_2C_2H_5)_2C(CH_3) . CH_2 . CH_2 . C(CH_3)(CO_2C_2H_5)_2$, der erstarrt und bei 54° schmilzt. Die genannten halogensubstituirten Ester zerfallen beim Erhitzen, die Bromverbindung bei 200 bis 210°, die Chlorverbindung bei 260 bis 270°, unter Abspaltung von Brom- resp. Chloräthyl in *α-Methylbutyrolactoncarbonsäureester*:

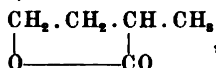


dessen Siedepunkt bei 262 bis 263° liegt. Versuche, durch Bromwasserstoffabspaltung aus dem gebromten Ester einen Ester der β,γ-ungesättigten Säure darzustellen, waren ohne Erfolg. Die *α-Methylbutyrolactonsäure*,



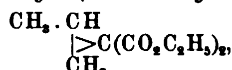
wird erhalten sowohl aus ihrem Ester als durch Verseifen des γ-Brom- und γ-Chloräthylisobernsteinsäureesters mit Barythydrat. Dieselbe krystallisirt aus Chloroform und Schwefelkohlenstoff in grofsen, monosymmetrischen Prismen und schmilzt bei 98°. Von Salzen der Lactonsäure wurden dargestellt: das *Baryumsalz*, $(C_6H_7O_4)_2Ba + 4 H_2O$, scheidet sich beim Eindunsten in krystallinischen Krusten ab; das *Calciumsalz*, $(C_6H_7O_4)_2Ca + H_2O$, bildet sternförmige Aggregate von dünnen Nadeln; das *Silbersalz*, $C_6H_7O_4Ag$, krystallisirt aus heifsem Wasser in spiefsigen Krystallen. Das *Baryumsalz* der *Oxysäure*, $C_6H_8O_5Ba + 3 H_2O$, entsteht aus der Lactonsäure mit Barytwasser und bildet, aus heifser Lösung ausgeschieden, perlmutterglänzende Blättchen. Wird

die Lactonsäure auf 140° erhitzt, so zerfällt sie in Kohlendioxyd und *α-Methylbutyrolacton*,

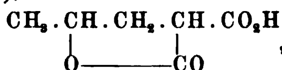


das bei 201° siedet und bei —18° nicht erstarrt. Die Calcium- und Baryumsalze der entsprechenden *α*-Methyl-*γ*-oxybuttersäure sind wasserfrei und krystallisiren gut.

Ganz anders verläuft die Einwirkung von Propylenbromid und Natriumäthylat auf Malonsäureester. Hier bildet sich, neben etwas Aethantetracarbonsäureester, als Hauptproduct *Methylvinaconsäureester* oder *1-Methyl-2, 2-trimethylendicarbonsäureester*,



welcher unter 8 mm Druck bei 106 bis 107° siedet. Die daraus durch Verseifen mit Barytwasser erhaltene *Methyltrimethylendicarbonsäure* schmilzt bei 113,5° und verhält sich der Vinaconsäure ganz analog. Sie liefert, wie diese, saure und neutrale Salze. Das *saure Baryumsalz*, $(C_6H_7O_4)_2Ba + 3H_2O$, besitzt grofse Krystallisationsfähigkeit. Etwas schwerer löslich ist das *neutrale Salz*, $C_6H_6O_4Ba + 2H_2O$. Das leicht lösliche *Calciumsalz* krystallisirt mit 5 Mol. Wasser. Die Säure ist von der isomeren Allylmalonsäure deutlich verschieden. Mit Bromwasserstoff giebt sie aber, wie diese, *γ-Brompropylmalonsäure*, $CH_3.CHBr.CH_2.CH(CO_2H)_2$, die bei 107,5° schmilzt. Beim Kochen mit Wasser geht die gebromte Säure in die von Hjelt[1]) früher aus Allylmalonsäure dargestellte *γ-Methyl-α-butyrolactoncarbonsäure* (Valerolactoncarbonsäure),



über. Das *Bromadditionsproduct* der Methylvinaconsäure schmilzt bei 130 bis 131°. Von Salpetersäure wird die Säure, unter Kohlensäureentwicklung, leicht angegriffen. Bei der Destillation zerfällt sie in ein Gemisch aus Valerolacton und *1, 2-Trimethylencarbonsäure*,



Diese bildet eine buttersäureähnlich riechende Flüssigkeit, die bei —18° nicht erstarrt, bei 190 bis 191° siedet und sich in 12 Thln.

[1]) JB. f. 1882, 872.

Wasser löst. Das *Calciumsalz*, $(C_5H_7O_2)_2Ca + 1^1/_2 H_2O$, und das *Baryumsalz*, $(C_5H_7O_2)_2Ba + 2H_2O$, sind leicht löslich. Die Säure ist von der Aethylidenpropionsäure und Allylessigsäure verschieden.

Aart Verwey. Pentamethenylmalonsäure und Pentamethenylessigsäure [1]. — Das aus Holzöl-Ketopentamethylen durch Vermittlung des Pentamethenylalkohols dargestellte Pentamethenyljodid setzt sich mit Natriummalonsäureester leicht in siedendem Toluol um. Man stellt durch Eintragen von 1 Mol. Natrium in Gestalt feinsten Drahtes in ein Gemisch von 2 Mol. Malonsäureester mit der fünffachen Menge Toluol den Brei von Natriummalonsäureester dar, versetzt diesen mit 2 Mol. Pentamethenyljodid und kocht am Rückflufskühler. Nach sieben bis acht Stunden wird das gebildete Jodnatrium in Wasser gelöst, die Toluolschicht abgehoben und nach dem Trocknen im luftverdünnten Raume destillirt. Nach Entfernung des Toluols siedet die Hauptmenge unter 13 mm Druck zwischen 137 und 138°. Sie ist jodfrei und hat die Zusammensetzung des *Pentamethenylmalonsäureesters*, $\begin{matrix} CH_2.CH_2 \\ | \\ CH_2.CH_2 \end{matrix}\!\!>\!CH.CH(COOC_2H_5)_2$. Beim Verseifen mit alkoholischer Kalilösung entsteht das *Kaliumsalz* der *Säure*, $C_5H_9.CH(CO_2K)_2$, als schneeweifses, hygroskopisches Krystallpulver. Die *Pentamethenylmalonsäure*, $C_5H_9.CH(CO_2H)_2$, wird aus der Lösung des Kaliumsalzes mit verdünnter Schwefelsäure frei gemacht und mit Aether ausgeschüttelt. Sie bildet, durch Umkrystallisiren aus Benzol gereinigt, feine, weifse Nadeln, die bei 162 bis 163° schmelzen. Bei 180° vollendet sich unter Entwicklung von Kohlensäuregas die Umwandlung der Säure in *Pentamethenylessigsäure*, $C_5H_9.CH_2.CO_2H$, welche ein unter 26 mm Druck bei 139 bis 140° destillirendes Oel darstellt. Das in Wasser schwer lösliche *Silbersalz* dieser Säure fällt aus der mit Ammoniak neutralisirten Lösung auf Zusatz von Silbernitrat als weifser Niederschlag. Durch Aethyljodid wird das Silbersalz in den bei 191 bis 192° siedenden *Pentamethenylessigester* übergeführt, welcher ein Oel von angenehmem Geruch ist.

Wilhelm Wislicenus und Karl Goldstein. Synthesen mit Phenylmalonsäureester (II) [2]. — Wie es gelungen ist, die Methyl- und die Benzylgruppe an die Stelle des Wasserstoffatoms des Phenylmalonsäureesters einzuführen [3]), so ist dies auch mit der Allylgruppe möglich. Ungünstige Resultate werden dagegen

[1]) Ber. 29, 1996—1998. — [2]) Ber. 29, 2599—2603. — [3]) Ber. 28, 815.

bei Versuchen mit Methylen- und Aethylenbromid erhalten, auch die Verkettung zweier Molekeln durch Einwirkung von Jod auf die Natriumverbindung gelang nicht. *Phenylallylmalonsäureester*, $\frac{C_6H_5}{CH_2:CH.CH_2}>C<\frac{COOC_2H_5}{COOC_2H_5}$, wird in bekannter Weise dargestellt. Er ist ein farbloses, dickflüssiges Oel, das unter 16 mm Druck bei 176 bis 178° siedet. *Phenylallylmalonsäure*, $C_{12}H_{12}O_4$, aus Ligroin harte, zu Wärzchen vereinigte Krystallnadeln, die bei 145° unter Kohlensäureabspaltung schmelzen. Das *Calciumsalz*, $C_{12}H_{10}O_4Ca + \frac{1}{2}H_2O$, stellt weifse, glänzende Blättchen dar, das *Silbersalz*, $C_{12}H_{10}O_4Ag_2$, ist ein weifser, käsiger Niederschlag, der am Licht sich rasch dunkel färbt. *Phenylallylessigsäure*, $CH_2:CH.CH_2.CH(C_6H_5)COOH$, bleibt beim Verseifen des Phenylallylmalonsäureesters durch Natriumäthylat in der alkoholischen Lösung in Form ihres Natriumsalzes. Die Säure bildet ein Oel, welches durch Abkühlen zur Erstarrung gebracht werden kann und alsdann den Schmelzpunkt 34° zeigt. Ihr Siedepunkt liegt unter gewöhnlichem Druck bei 260°, unter 25 mm bei 159 bis 160°. Das *Natriumsalz* krystallisirt in langen Nadeln, das *Silbersalz*, $C_{11}H_{11}O_2Ag$, ist ein weifser, käsiger, lichtempfindlicher Niederschlag. Mit Brom liefert die Säure kein Additions-, sondern ein Substitutionsproduct, $C_{11}H_{11}O_2Br$, in glänzenden Nadeln, welche bei 75° schmelzen. Durch Kochen mit Natronlauge wird die Säure nicht verändert. Beim Erhitzen des Phenylmalonsäureesters mit überschüssigem, alkoholischem Ammoniak im Druckrohre wurde das *Phenylmalonsäureester-Monamid*, $(C_6H_5)HC(CO_2C_2H_5)(CO.NH_2)$, in leicht löslichen, farblosen, verfilzten Nädelchen vom Schmelzpunkt 152° erhalten. Das Diamid scheint nur in sehr geringer Menge zu entstehen. *Phenylmalonsäuredianilid*, $C_6H_5.CH(CONH.C_6H_5)_2$, entsteht beim Erhitzen des Esters mit Anilin und bildet seidenglänzende Krystallblättchen, welche bei 201 bis 202° schmelzen. Der Körper giebt die Tafel'sche Farbenreaction [1]). *Phenylmalonsäurediphenylhydrazid*, $C_6H_5.CH(CO.NH.NHC_6H_5)_2$, glänzende Blättchen, die bei 254° schmelzen und bei Anwendung der Tafel'schen Reaction intensiv rothviolett gefärbt werden.

P. Rivals [2]) wies in einer Untersuchung über die *Aethyläther der chlorirten Essigsäure* nach, dafs die Zunahme der sauren Eigenschaften, welche sich in der Essigsäure bei der Substitution des Wasserstoffs durch Chlor entwickeln, sich nicht allein bei

[1]) Ber. 25, 412. — [2]) Compt. rend. 122, 1489.

der Bildung der Ammonium- und Alkalichloracetate thermisch äufsert, sondern dafs sie sich auch bei der Bildung der Amide und der Aether nachweisen läfst.

P. Rivals [1]). Ueber die Lösungen der Trichloressigsäure. — Die *Neutralisationswärme* der Trichloressigsäure durch Kali oder Ammoniak variirt beträchtlich mit der Verdünnung, denn

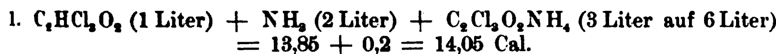


$C_2HCl_3O_2$ (1 Liter) + NH_3 (2 Liter) = + 13,85 Cal.;

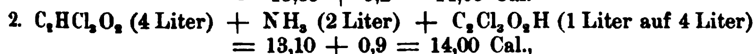


$C_2HCl_3O_2$ (4 Liter) + NH_3 (2 Liter) = + 13,10 Cal.

Diese Differenz kann nicht durch Dissociation des Salzes erklärt werden, weil die Verdünnungswärme desselben von 3 Liter auf 6 Liter nur + 0,2 Cal. beträgt, sondern ist eine Folge der starken *Verdünnungswärme der Trichloressigsäure*, welche beim Uebergange von 1 Liter auf 4 Liter + 0,9 Cal. beträgt. Bildet man nämlich die beiden Summen



1. $C_2HCl_3O_2$ (1 Liter) + NH_3 (2 Liter) + $C_2Cl_3O_2NH_4$ (3 Liter auf 6 Liter) = 13,85 + 0,2 = 14,05 Cal.



2. $C_2HCl_3O_2$ (4 Liter) + NH_3 (2 Liter) + $C_2Cl_3O_2H$ (1 Liter auf 4 Liter) = 13,10 + 0,9 = 14,00 Cal.,

so ergiebt sich Uebereinstimmung. Rivals hat sodann directe Bestimmungen der Verdünnungswärme $D(v, V)$ der Trichloressigsäure gemacht, indem er Lösungen vom Volumen v mit Wasser von gleicher Temperatur auf das Volumen V verdünnte. Die Beziehung derselben zu den Lösungswärmen der Säuren in den Volumen v und V ergiebt sich aus der Gleichung $Q(v) = Q(V) - D(v, V)$. Die Versuche ergaben

$$Q(v) = 3{,}6\left(1 - \frac{2}{5\sqrt[3]{v}} - \frac{1}{5\sqrt[3]{v^2}}\right) \text{ Cal.}$$

Die Formel läfst sich durch eine regelmäfsige Curve darstellen, welche die Abscissenaxe für ungefähr $v = 0{,}4$ Liter schneidet. In dieser Wassermenge löst sich also 1 g-Mol. Trichloressigsäure ohne Wärmeerscheinung. Bei $v = 8$ Liter beträgt die Lösungswärme + 2,7 Cal., bei $v = 0{,}11$ Liter beträgt sie — 2,53 Cal. Es werden dann noch die Beziehungen der Verdünnungswärme zu der Aenderung des molekularen elektrischen Leitungsvermögens mit steigender Verdünnung besprochen.

T. Klobb. Ueber einige neue Derivate der Cyanessigester [2]). — Der früher dargestellte Valerylcyanessigsäuremethylester [3]) schmilzt bei 42°, der entsprechende Aethylester bei 21°. Der Acetonyl-

[1]) Compt. rend. 123, 240—242. — [2]) J. Pharm. Chim. [6] 3, 488—491; Ref. Chem. Centr. 67, II, 31. — [3]) Bull. soc. chim. [3] 15, 133.

cyanessigsäureäthylester, $CH_3.CO.CH_2.CH(CN).CO_2C_2H_5$, ist mit dem Propionylcyanessigsäureäthylester, $CH_3.CH_2.CO.CH(CN).CO_2C_2H_5$, von Haller isomer, aber während der letztere eine energische Säure ist, ist der Acetonylcyanessigsäureäthylester ein neutraler Körper. Aehnlich verhalten sich die Phenacylcyanester. Die substituirten Cyanessigsäureester zerfallen also in zwei Gruppen. Die Ester der ersten Gruppe, bei welcher der Complex CO direct mit dem Complex — $CH(CN)CO_2C_2H_5$ verbunden ist, sind energische Säuren, während die der zweiten Gruppe, bei denen der Complex CO mit dem angeführten Complex durch ein Zwischenglied CH_2 verbunden ist, nur noch eine Natriumverbindung bilden, mit Carbonaten, Oxyden und Metallen aber nicht mehr reagiren.

A. Berg et C. Gerber[1]). Sur la recherche de quelques acides organiques dans les plantes. — Zum Nachweis der *Weinsäure*, *Citronensäure* und *Aepfelsäure* in Pflanzen wird der ausgeprefste Pflanzensaft mit neutralem Bleiacetat gefällt, der gewaschene Niederschlag mit Schwefelwasserstoff zerlegt, das Filtrat vom Schwefelblei zur Trockne verdampft. Der Rückstand wird mit Kalkwasser bis zur alkalischen Reaction versetzt, der entstandene Niederschlag gewaschen und mit Essigsäure behandelt; bleibt ein unlöslicher Niederschlag, so ist damit Oxalsäure nachgewiesen; die filtrirte essigsaure Lösung wird verdampft und mit Schwefelsäure erwärmt, die 1 Proc. Resorcin gelöst enthält, bei Gegenwart von Weinsäure tritt eine rothe Färbung auf. Das Filtrat vom Kalkniederschlage wird mit oxalsaurem Ammon gefällt, dadurch werden Aepfelsäure und Citronensäure in die Ammonsalze überführt; man verdampft zur Trockne und theilt den Rückstand in zwei Theile, der eine Theil wird zum Nachweis der Citronensäure mit Schwefelsäure auf 50 bis 60° während einer Stunde erwärmt, die nach dem Erkalten verdünnte Flüssigkeit wird auf Acetondicarbonsäure geprüft, indem man mit Aether ausschüttelt, die ätherische Lösung verdunstet und einen Theil des Rückstandes mit verdünnter Eisenchloridlösung versetzt, wodurch violette Färbung eintritt; der zweite Theil wird mit Nitroprussidnatrium und Natronlauge versetzt, dadurch entsteht Rothfärbung. Der zweite Theil des oben erwähnten Abdampfrückstandes wird zur Prüfung auf Aepfelsäure mit 95 proc. ammoniakalischem Alkohol ausgezogen, wobei nur das äpfelsaure Ammon in Lösung geht, die filtrirte Lösung wird verdampft, der Rückstand in Wasser

[1]) Bull. soc. chim. [3] 15, 1050—1055.

gelöst und mit einer verdünnten Lösung von Salzsäure und Eisenchlorid versetzt, worauf Gelbfärbung erfolgt.

L. Lindet[1]). Identification and separation of the principal acids contained in plants. — Aus einer Lösung von Citronensäure in Methylalkohol scheidet sich auf Zusatz von Chinin ein krystallinischer Niederschlag ab, der aus saurem Chinincitrat besteht; in analoger Weise wird aus einer Lösung von Aepfelsäure in Methylalkohol durch Zusatz von Cinchonin saures äpfelsaures Cinchonin gefällt. Darauf basirt Lindet ein Verfahren zur Abscheidung und Trennung der beiden Säuren.

M. Baczewski[2]). Zur Kenntnifs der Arachinsäure. — Es wurden folgende Derivate der Arachinsäure dargestellt: α-Bromarachinsäure, deren Aethyl- und Methylester, sowie das Natrium-, Calcium-, Kupfer- und Silbersalz; α-Jodarachinsäure, α-Oxyarachinsäure, deren Aethyl- und Methylester, Natrium- und Baryumsalz; α-Aethoxyarachinsäure, deren Aethylester, Natrium-, Baryum- und Bleisalz; α-Amidoarachinsäure, deren Natrium- und Calciumsalz; α-Anilidoarachinsäure, α-Anilidoarachinsäureanilid, α-Cyanarachinsäure, Octodecylmalonsäure, Arachinamid, Octodecylmalonaminsäure, und Arachinsäureanilid.

L. Darmstädter und J. Lifschütz[3]). Beiträge zur Kenntnifs der Zusammensetzung des Wollfettes. (II. Mittheilung.) — Die in der I. Abhandlung[4]) über das Wollfett mit *B*, *C* und *D* bezeichneten Fällungen ergaben bei der näheren Untersuchung Folgendes: *B* besteht zum gröfsten Theile aus *carnaubasaurem* Kali, *C* besteht im Wesentlichen aus *myristinsaurem* Kali, *D* enthält vorzugsweise die Säuren aus den zum Waschen der Wolle verwendeten Seifen und eine geringe Menge Myristinsäure. Die Abscheidung und Reindarstellung der *Carnaubasäure* und der *Myristinsäure* werden genau beschrieben.

G. de Negri und G. Fabris[5]). Charakteristische Reactionen einiger noch wenig bekannter Oele. — Von folgenden Oelen wurde der Schmelzpunkt der Fettsäuren, die Jodzahl, die Verseifungszahl und das Verhalten bei den Reactionen von Heydenreich, Brullé, Hauchecorne, Becchi und Millian bestimmt: *Sabadillöl*, *Kapoköl*, *Batiputaöl*, *Celosiaöl*, *Oleum lauri indicae*, *Illipe-Fett*, *Baumwollsamenöl*.

Arthur St. Onge[6]). Ointment bases, their miscibility with

[1]) Pharm. J. [4] 3, 42; Compt. rend. 122, 1135—1137. — [2]) Monatsh. Chem. 17, 528—546. — [3]) Ber. 29, 618—622. — [4]) Ber. 28, 3133—3135. — [5]) Chem. Centr. 67, I, 1209—1210 und 1285—1286. — [6]) Pharm. J. [4] 3, 162—164.

water, alcohol and glycerin. — Es wurde durch Versuche bestimmt, wie viel Wasser, Alkohol und Glycerin gleiche Mengen von verschiedenen Salbengrundlagen beim Verreiben aufzunehmen vermögen.

Giuglio Tolomei [1]). Sopra la fermentazione delle olive e l'ossidazione dell' olio di oliva. — Die *Gährung der Oliven*, welche an manchen Orten eingeleitet wird, ist durch ein oxydirendes Enzym hervorgerufen, welches *Olease* genannt wird. Dieses Enzym findet sich auch im Olivenöl und verursacht dessen Verderben bei Anwesenheit von Sauerstoff. Durch dieses Enzym werden erzeugt: Kohlensäure, Oelsäure, Essigsäure, Sebacinsäure und andere höhere Fettsäuren.

J. Alfred Mjöen [2]). Zur Kenntnifs des fetten Oeles aus den Samen von Hyoscyamus niger. — Das spec. Gewicht des Oeles wurde = 0,939 bei 15° gefunden, die Säurezahl = 7,9, die Verseifungszahl im Mittel 170,4, die Hehner'sche Zahl = 94,7, die Reichert-Meifsl'sche Zahl = 0,99, die Jodzahl = 138. In dem nach der Verseifung des Oeles abgeschiedenen Säuregemenge wurden Ameisensäure, Oelsäure, eine ungesättigte Säure und Palmitinsäure nachgewiesen.

J. Alfred Mjöen [3]). Ueber das fette Oel aus den Samen von Strophantus hispidus. — Dieses Oel besteht im Wesentlichen aus den Glyceriden der Oelsäure und Palmitinsäure. Das spec. Gewicht des Oeles ist bei 15° 0,9285; die Säurezahl wurde = 38,1 gefunden, die Verseifungszahl = 187,9, die Hübl'sche Jodzahl = 73,02, Hehner's Zahl = 95,3, die Reichert-Meifsl'sche Zahl = 0,5. Der Schmelzpunkt der freien Fettsäure lag bei 28 bis 30°.

H. B. Mantell [4]). Verfälschung von Talg durch Japanwachs. — Diese Verfälschung ist nur von Cracau behauptet worden, doch sind die zu Grunde liegenden Untersuchungen nicht beweisend, wahrscheinlich wurde ein zersetzter Talg untersucht und die erhaltenen Resultate wurden dann im Sinne einer Verfälschung mit Japanwachs gedeutet; viel eher könnte man an eine Verfälschung des Japanwachses mit Rindstalg denken. Die verschiedene Zusammensetzung der beiden Fette läfst die Erkennung der angedeuteten Verfälschung zu durch Bestimmung der flüchtigen Fettsäuren, der Jodzahl und der Verseifungszahl. Der chinesische

---

[1]) Accad. dei Lincei Rend. [5] 5, I, 122—129. — [2]) Arch. Pharm. **234**, 286—289. — [3]) Daselbst, S. 283—286. — [4]) Deutsche Chemikerzeit. **11**, 375.

Talg aus den Früchten der Euphorbiacee *Sapium sebiferum Roxb.* scheint zur Verfälschung und als Ersatz geeigneter zu sein.

Michael Seńkowski[1]). Zur Kenntnifs der Constitution der Cholsäure. — Nach den bis jetzt ausgeführten Untersuchungen ist die Cholsäure eine ungesättigte Verbindung mit doppelten oder dreifachen Verbindungen, oder sie enthält einen aromatischen Ringcomplex. Die Resultate der Einwirkung der Halogene auf Cholsäure sprechen nicht für eine ungesättigte offene Kette, man mufs daher den Benzolkern suchen. Durch Oxydation mit Kaliumpermanganat in alkalischer Lösung wurde als Oxydationsproduct *Phtalsäure* erhalten, dagegen wurde Benzoësäure nicht nachgewiesen. Es scheint demnach, dafs die Cholsäure in ihrem Molekül eine Orthophenylengruppe enthalte.

J. Mauthner und W. Suida[2]). Beiträge zur Kenntnifs des Cholesterins. III.[2]) und IV.[3]) Abhandlung. — Nach den Angaben von Zwenger, sowie von Walitzky erhält man nur schwierig und unter grofsen Verlusten ein krystallisirtes *Cholesterylen;* deshalb wurde ein neues Verfahren angewendet, bestehend in dem Erhitzen von Cholesterin mit entwässertem Kupfervitriol. Es resultirte ein krystallisirter Körper von der Zusammensetzung $C_{27}H_{42}$, der wahrscheinlich identisch ist mit Zwenger's *α-Cholesteron* und mit Walitzky's Cholesterilen. 1 Mol. Cholesterilen nimmt 1 Mol. Brom auf, ähnlich verhält sich das Jod. Beim Erhitzen mit Kupfervitriol liefert das Cholesterin auch *Cholesteryläther*, $(C_{27}H_{43})_2O$, als krystallisirten Körper, der ein krystallisirtes Tetrabromid liefert; dieser Aether entsteht auch bei der Darstellung des Cholesterylchlorids und bei der Einwirkung von Zinkoxyd auf dieses Chlorid. Cholesterylchlorid zerlegt sich beim Erhitzen unter Abspaltung von Salzsäure; das Gemenge der Zerlegungsproducte enthält *Octan*, *Octylen* und eine ölige Flüssigkeit, die blauviolett fluoresceïrt, die Cholestolreaction zeigt und nach der Formel $C_{19}H_{28}$ zusammengesetzt ist. Cholesterylchlorid, mit alkoholischer Silbernitratlösung gekocht, liefert eine krystallisirte Substanz, die wahrscheinlich ein Gemenge zweier hartnäckig zusammenkrystallisirender Verbindungen ist. Das *Nitrosocholesterylchlorid* hat die Formel $C_{27}H_{44}ClNO_2$. Bei der Oxydation des Cholesterins und Cholesterinacetats mit Chromsäure wurden erhalten und zwar aus dem Cholesterin: 1. ein einwerthiger Alkohol, das *α-Oxycholestenol*, $C_{27}H_{42}O_2$; 2. ein Keton, das *Oxycholestenon*,

[1]) Monatsh. Chem. 17, 1—3. — [2]) Daselbst, S. 29—49. — [3]) Daselbst, S. 579—603.

$C_{27}H_{40}O_2$; 3. ein α-Glycol, das *Oxycholestendiol*, $C_{27}H_{42}O_3$. Mit 24 Atomen Sauerstoff pro Molekül oxydirt, liefert das Cholesterin eine Säure, $C_{19}H_{32}O_5$, und einen indifferenten Körper, $C_{27}H_{40}O_5$. Cholesterylacetat liefert bei der Oxydation mit 6 Atomen Sauerstoff pro Molekül: 1. *β-Oxycholestenolacetat*, $C_{27}H_{41}O_2 . C_2H_3O$; 2. einen Körper $C_{27}H_{41}O_3 . C_2H_3O$ oder $C_{27}H_{43}O_3 . C_2H_3O$; der erstere liefert bei vorsichtiger Verseifung *β-Oxycholestenol*, bei energischer Verseifung *Oxycholesterilen*. Der zweite Körper liefert bei der Verseifung eine Verbindung von der Zusammensetzung $C_{27}H_{42}O_3$ oder $C_{27}H_{44}O_3$. Cholesterylchlorid liefert bei der Oxydation *Oxychlorcholesten*, $C_{27}H_{41}ClO$. Die neben diesen indifferenten Producten entstehenden Säuren verdanken allem Anscheine nach ihre Entstehung einem Abbau unter stufenweiser Abtrennung von Complexen mit je 8 Kohlenstoffatomen.

K. Hürthle [1]). Ueber die Fettsäure-Cholesterinester des Blutserums. — Aus dem Blutserum vom Hunde, Schwein, Hammel, Rind und Pferd, sowie aus der Hundelymphe wurden durch Extraction mit Alkohol, dann mit einer Mischung von Alkohol und Aether der Oelsäure- und der Palmitinsäure-Cholesterinester gewonnen, welche beide mit den künstlich aus Cholesterin und Oelsäure, resp. Palmitinsäure dargestellten Estern in ihren Eigenschaften übereinstimmten. Durch quantitative Bestimmungen wurde der Gehalt des Hundeblutserums bei verschiedenen Ernährungszuständen von 0,12 bis 0,22 Proc. Cholesteryloleat gefunden, am reichsten an diesem Ester war das Serum während des Hungerns. Im Pferdeserum wurde gefunden: 0,08 bis 0,09 Proc. Oleat und 0,006 bis 0,008 Proc. Palmitat. Der Schlufs der Abhandlung enthält historische Notizen, betreffend die Angaben Hoppe-Seyler's über das Vorkommen von Cholesterin im Blute, ferner über das Vorkommen von Estern im Thierkörper. Es wird gezeigt, dafs die Angabe Hoppe-Seyler's zu rectificiren ist, er hat bei der Darstellung des Cholesterins die Ester desselben gespalten; demnach ist auch eine Revision der Angaben über den Fettgehalt des Blutes nothwendig geworden. Es ist fast sicher, dafs die von Boudet zuerst aus dem Blute abgeschiedene Substanz, welche er *Serolin* genannt hat, der Oelsäureester des Cholesterins war. Dadurch, dafs Gobley das Serolin für ein Gemenge von Fett mit Cholesterin und Eiweifs erklärte, verschwand das Serolin aus der Liste der einheitlichen Substanzen.

---

[1]) Zeitschr. physiol. Chem. 21, 331—359.

Ernest Gérard[1]). The Cholesterols of Cryptogams. — Es wurden die *Cholesterole* aus Hefe, aus Mucor mucedo und aus Lobaria pulmonacea dargestellt. Das Hefe-Cholesterol schmilzt bei 135 bis 136° und hat das spec. Drehungsvermögen $(\alpha)_D =$ — 105°. Das Cholesterol aus Mucor mucedo ist wahrscheinlich identisch mit Tanret's *Ergosterin*[2]). Das Cholesterol aus Lobaria krystallisirt in Nadeln und Blättchen und zeigt ähnliche Reactionen. Die Cholesterole der Kryptogamen weichen in den Farbenreactionen, welche sie mit Schwefelsäure geben, von dem thierischen Cholesterol ab.

St. von Bodzyński[3]). Ueber das Cholesterin der menschlichen Fäces. — Bei der Untersuchung menschlicher Fäces wurde als regelmäſsiger Bestandtheil ein zur Gruppe der Cholesterine gehöriger Körper gefunden, für welchen der Name *Koprosterin* vorgeschlagen wird. Das Koprosterin krystallisirt in farblosen Nadeln, schmilzt bei 95 bis 96°, dreht rechts, ist nach der Formel $C_{25}H_{44}O$ zusammengesetzt und liefert einen Benzoylester vom Schmelzpunkte 114 bis 115°. Das Koprosterin giebt die charakteristischen Farbenreactionen des Cholesterins, obwohl mit geringen Abweichungen. In den Fäces wurden neben den Krystallen des Koprosterins niemals die charakteristischen Cholesterinkrystalle beobachtet.

H. Thoms[4]). Ueber das Onocerin. — Das von Hlasiwetz[5]) zuerst beschriebene Onocerin wurde aus dem alkoholischen Extracte der Wurzel von Ononis spinos dargestellt. Während Hlasiwetz dem Onocerin die Formel $C_{12}H_{20}O$ gab, gelangt Thoms zu der Formel $C_{26}H_{44}O_2$. Von Derivaten wurden dargestellt: ein Diacetylderivat, ein Dibenzoylderivat und eine Bromverbindung des Acetylderivates, welche vier Atome Brom enthält. Durch Oxydation mit Chromsäure wurde aus dem Onocerin ein Keton, das Onoketon, von der Zusammensetzung $C_{26}H_{40}O_2$ erhalten. Das Onocerin ist demnach ein zweisäuriger secundärer Alkohol, der bei der Oxydation ein Diketon liefert und deshalb dürfte sich für dasselbe der Name Onocol empfehlen. Durch Oxydation des Onoketons resultirten Buttersäure, Essigsäure und eine harzartige Säure von der Zusammensetzung $C_{20}H_{30}O_5$; diese Säure scheint in naher Beziehung zur Abiëtinsäure bezw. Pimarsäure zu stehen. Das Onocol verhält sich bei der Oxydation ähnlich dem Cholesterin, es gehört zweifellos zu den Phytosterinen.

[1]) Ref. Chem. Soc. J. 69, 61—62. — [2]) Vergl. JB. f. 1889, 2096. — [3]) Ber. 29, 476—478. — [4]) Ber. 29, 2985—2991. — [5]) JB. f. 1855, 717.

G. Massol[1]). Note sur le malonate de magnésie. — Magnesia löst sich bei gewöhnlicher Temperatur ziemlich leicht in Malonsäurelösung. Die entwickelte Wärme entspricht der Gleichung $C_3H_4O_4$ (pm = 4 Liter) + MgO sol.[2]) = $C_3H_2O_4Mg$ diss. + 31,49 c, variirt aber etwas mit der Verdünnung (bei 8 Liter ist sie = + 30,86 c). Aus der concentrirten Lösung bilden sich schöne, durchsichtige Krystalle des klinorhombischen Systems von der Formel $C_3H_2O_4Mg.4,5H_2O$, die sich in Wasser schnell unter Abkühlung lösen (pm = 207 g in 8 Liter, c = — 2,97). Bei 100° getrocknet enthalten sie noch $2H_2O$, lösen sich in Wasser schwierig und unter Erwärmung (c = + 1,75); dieses Hydrat scheidet sich in krystallinischen Krusten beim Verdampfen der Lösungen bei 90 bis 100° aus. Bei 200 bis 210° wird das Salz wasserfrei, es löst sich bei 20° unter beträchtlicher Wärmeentwicklung (pm = 126 g in 8 Liter) + 12,92 c. Aus diesen Zahlen berechnet sich die Bildungswärme des wasserfreien Salzes aus der festen Säure und Base: $C_3H_4O_4$ sol. + MgO sol. = $C_3H_2O_4Mg$ sol. + H_2O sol. + 14,88 c.

G. Massol[3]). Note sur le malonate de zink. — Zinkoxyd löst sich in Malonsäurelösungen leicht mit Wärmeentwicklung: ZnO sol. + $C_3H_4O_4$ (pm = 4 Liter) = $C_3H_2O_4Zn$ diss. + 15,37 c. Die Lösung giebt beim Verdunsten schöne, glänzende Krystalle des klinorhombischen Systems von der Formel $C_3H_2O_4Zn.\ 2,5H_2O$, die sich in Wasser ziemlich schwer und unter Wärmebindung lösen (pm = 212 g in 4 Liter) c = — 1,48. Das fein pulverisirte Salz giebt bei 100° getrocknet das Hydrat $C_3H_2O_4Zn.H_2O$, welches sich in Wasser unter Wärmeentwicklung (c = + 4,79) löst. Bei 150° wird es wasserfrei und entwickelt dann mit Wasser + 5,65 c. Bei 160° zersetzt sich das Salz unter Verlust von Essigsäure, bei noch höherer Temperatur entzündet es sich und verbrennt wie Zunder. Die Bildungswärme des wasserfreien Salzes aus den festen Bestandtheilen ist $C_3H_4O_4$ sol. + ZnO sol. = $C_2H_2O_4Zn$ sol. + H_2O sol. + 6,66 c, sie ist also viel niedriger als die des Magnesiumsalzes (s. voranstehenden Artikel).

W. A. Noyes[4]) machte darauf aufmerksam, dafs die *Darstellung des Malonsäure-Diäthyläthers* in viel kürzerer Zeit gelingt, wenn man an Stelle der Salzsäure Schwefelsäure und anstatt der Pottasche Natriumbicarbonat verwendet. Nach ihm wird Chloressigsäure (100 g) in Wasser (200 g) unter Erwärmen gelöst, Natriumbicarbonat (90 g) in kleinen Portionen zugegeben und die

[1]) Bull. soc. chim. [3] 15, 1103. — [2]) sol. = solide. — [3]) Bull. soc. chim. [3] 15, 1104. — [4]) Amer. Chem. J. 18, 1105.

Lösung auf ca. 60° erwärmt, bis die Kohlensäureentwicklung beendet ist. Dann wird gepulvertes Cyankalium (80 g) zugegeben und nach beendeter Reaction die Masse bis auf 130 bis 135° erhitzt. Die erkaltete Masse wird in einer mit einem Rückflufskühler verbundenen Kochflasche mit Alkohol (40 ccm) übergossen, eine abgekühlte Mischung von Alkohol (160 ccm) und concentrirter Schwefelsäure (160 ccm) in kleinen Portionen zugegeben und eine Stunde lang im Wasserbade erwärmt. Der so gewonnene Malonsäurediäthyläther wird dann auf bekannte Weise abgeschieden.

C. A. Bischoff[1]) hat seine Studien über Verkettungen[2]) fortgesetzt und berichtete über die *Umsetzung von Chloressigäther mit Natrium-malon- und -acetessigäthern.* Bei der Einwirkung von Chloressigsäuremethyläther (115 g) auf Malonsäuredimethyläther (132 g) bei Gegenwart von Natrium (23 g) und Methylalkohol (230 g) erhielt er ein Gemisch von *Butandisäuremethylsäuretrimethyläther*, $(CH_3OCO)_2CHCH_2COOCH_3$, welcher bei 34,5° schmelzende, farblose, dicke, sechsseitige Prismen bildet, und von *Pentandisäure-3-dimethylsäuretetramethyläther*, $(CH_3OCOCH_2)_2C(COOCH_3)_2$, welcher ein bei 187° siedendes Oel darstellt, neben unverändertem Malonsäuredimethyläther. Bei der Einwirkung von Chloressigsäurediäthyläther (130 g) auf Malonsäurediäthyläther (160 g) bei Gegenwart von Natrium (23 g) und Aethylalkohol (230 g) entstanden neben unverändertem Malonsäurediäthyläther bei 268° siedender *Butandisäure-methylsäuretriäthyläther*, $(C_2H_5OCO)_2CHCH_2COOC_2H_5$, und bei 190° unter 15 mm Druck siedender *Isallylentetracarbonsäureäther*, $(C_2H_5OCOCH_2)_2C(COOC_2H_5)_2$, welch letzterer beim Verseifen eine bei 150° schmelzende vierbasische Säure liefert, die beim Erhitzen unter Kohlensäureabspaltung in Tricarballylsäure übergeht. Bei der Einwirkung von Chloressigsäureäthyläther (130 g) auf Acetessigsäureäthyläther (130 g) bei Gegenwart von Natrium (13 g) und Aethylalkohol (230 g) wurden in analoger Weise neben unverändertem Acetessigäther bei 245° siedender Acetsuccinsäureäther und der schon von Emery[3]) erhaltene dreibasische, bei 190° unter 16 mm Druck siedende β-Acettricarballylsäureäther gewonnen. Bei den Alkylsubstitutionsproducten des Acetessigäthers und Malonsäureäthers treten gegenüber der Einführung des Essigsäurerestes analoge Beziehungen auf. Die Grenze der Verkettbarkeit des Essigätherrestes wird bei dem Isopropylmalonsäureäther erreicht. — Bei der weiteren Untersuchung über die *Umsetzungen der Natrium- (Alkyl)-*

[1]) Ber. 29, 966. — [2]) Ber. 28, 2616 u. 2824. — [3]) JB. f. 1890, 1652 f.

Malonsäure- und Acetessigsäureäther mit α-Bromfettsäureäthern [1]) wurde die Einwirkung von α-Brompropion-, -butter-, -isobutter-, -isovaleriansäureäther auf Malonsäurediäthyläther, Methyl-, Aethyl-, Propyl-, Isopropyl-, Isobutyl-, Isoamyl-, Allylmalonsäurediäthyläther resp. auf Acetessigsäureäthyläther, Methyl-, Aethyl-, Propyl-, Isopropyl-, Isobutyl-, Isoamyl-, Allylacetessigsäureäthyläther bei Gegenwart von Natriumalkoholat studirt. Betreffs der hier erhaltenen, tabellarisch zusammengestellten Resultate und der daraus gezogenen, in Diagrammen dargestellten theoretischen Schlufsfolgerungen mufs auf die Originalabhandlungen verwiesen werden. Im Weiteren [2]) berichtete Verfasser über *Kuppelung von Malonsäureestern mit einfacher Bindung.* Er erhielt bei der Einwirkung von Brommalonsäuredimethyläther (106 g) auf Malonsäuredimethyläther (66 g) bei Gegenwart von Natrium (11,5 g) und Methylalkohol (120 g) neben unverändertem Malonsäuredimethyläther in farblosen, bei 136° schmelzenden Nadeln krystallisirenden *Acetylen- (Aethan-) tetracarbonsäuretetramethyläther*, $(CH_3OCO)_2CHCH(COOCH_3)_2$, und ebenfalls bei 136° schmelzenden, in den meisten Lösungsmitteln in der Kälte schwer löslichen *Pentandisäure-2-3-3-4-tetramethylsäurehexamethyläther*, $(CH_3OCO)_2HCC(COOCH_3)_2CH(COOCH_3)_2$. Dagegen wurden bei der Einwirkung von Brommalonsäurediäthyläther (48 g) auf Malonsäurediäthyläther (31 g) bei Gegenwart von Natrium (4,6 g) und Aethylalkohol (50 g) ein Gemisch von dem bei 76° schmelzenden Acetylentetracarbonsäuretetraäthyläther und dem bei 56° schmelzenden Dicarbintetracarbonsäureäther, aber kein sechsbasischer Aether gewonnen. Hieraus geht hervor, dafs die in den kritischen Positionen befindlichen Methylgruppen die Verkettung zu dem sechsbasischen Aether zulassen, während die Aethylgruppen in den gleichen Positionen hindernd auf die Verkettung einwirken. Der bei der Darstellung des zu diesen Versuchen verwendeten Brommalonsäuredimethyläthers als Nebenproduct gewonnene *Dibrommalonsäuredimethyläther* krystallisirt aus einem Gemisch von Ligroin und Alkohol in farblosen, bei 67° schmelzenden Nadeln. — Hieran anschliefsend wurde die Kuppelung von Malonsäuredimethyl- und -diäthyläthern studirt [3]). Beim Behandeln von Brommalonsäuredimethyläther (210 g) mit Natrium (23 g) und Methylalkohol (230 g) wurde der Hauptsache nach der sechsbasische *Pentandisäure-2-3-3-4-tetramethylsäurehexamethyläther* und nicht der erwartete *Dicarbintetracarbonsäuretetra-*

---

[1]) Ber. 29, 972, 979 und 982. — [2]) Ber. 29, 1276. — [3]) Ber. 29, 1280 und 1286.

methyläther erhalten. Letzterer entsteht beim Erhitzen von Acetylentetracarbonsäureäther (26 g) mit Brom (16 g) auf 190°, bildet aus Aether krystallisirt glänzende Blättchen, aus Methylalkohol krystallisirt feine, 1 bis 2 cm lange, gleichmäfsig dicke, bei 121° schmelzende Nadeln und wird auch beim Behandeln von Acetylentetracarbonsäuremethyläther (26 g) mit Jod (25,4 g) bei Gegenwart von Natrium (4,6 g) und Methylalkohol (46 g) gewonnen. Beim Behandeln von Malonsäuredimethyläther (26 g) in ätherischer Lösung mit Natrium (9,2 g) und Methylalkohol (92 g) wurde der Dicarbintetracarbonsäuretetramethyläther auch nur in sehr geringer Menge erhalten. Beim Behandeln von Chlormalonsäuredimethyläther (90 g) mit Natrium (11,5 g) und Methylalkohol (115 g) entstand ein Gemisch von Acetylentetracarbonsäureäther und Dicarbintetracarbonsäureäther. In analoger Weise reagirte auch der Chlormalonsäurediäthyläther mit Natriumalkoholat. Beim Behandeln von Brommalonsäuredimethyläther mit Natriumalkoholat entstand nicht der sechsbasische Aether, sondern wahrscheinlich äthoxylirte Verbindungen, neben Dicarbintetracarbonsäureäther. Sowohl der Dicarbintetracarbonsäureäther als auch der Acetylentetracarbonsäureäther liefern dasselbe, schon von S. Ruhemann[1]) beschriebene *Phenylhydrazid*, $(C_6H_5NHNHCO)_2CHCH(CONHNHC_6H_5)_2$. Hieran anschliefsend wurde noch die von M. Sicmaszko aus dem Verseifungsproduct des Dicarbintetracarbonsäureäthers gewonnene *Dicarbintetracarbon-Butendisäuredimethylsäure*, $(HOCOCCOOH)(HOCOCCOOH)$, kurz beschrieben. Die Säure ist leicht löslich in kaltem Wasser, Alkohol, Aceton, ferner in heifsem Aether, schwer löslich in Chloroform, Benzol und Ligroin, und krystallisirt aus Wasser in zu Krusten vereinigten, längeren und kürzeren, vierseitigen, schiefwinkligen, $1^1/_2$ Mol. Krystallwasser enthaltenden Prismen. Sie zersetzt sich in trocknem Zustande bei 163 bis 164° unter Gasentwicklung, bei langsamem Erhitzen unter Bildung von Fumarsäure, beim raschen Erhitzen oder bei der Destillation unter Bildung von Pyrocinchonsäure (Dimethylmaleïnsäureanhydrid). Das *Calciumsalz*, $C_6O_8Ca_2.7H_2O$, krystallisirt mit 7 Mol. Wasser. Das *neutrale Kaliumsalz*, $C_6O_3K_4.2H_2O$, stellt regelmäfsig ausgebildete, sechsseitige, 2 Mol. Krystallwasser enthaltende, beim Erhitzen nicht explodirende, sondern nur verkohlende Tafeln dar. Das *Zinksalz*, $C_6O_8Zn_2.4^1/_2H_2O$, krystallisirt mit $4^1/_2$ Mol. Krystallwasser. — Im Weiteren[2]) wurden Versuche

[1]) Ber, **26**, 2357. — [2]) Ber. **29**, 1504 u. 1514.

mitgetheilt über *Combinationen, welche zu Methylacetylentetracarbonsäureäthern (Butansäure-2-methylsäure-3-dimethylsäureäthern) resp. Aethylacetylentetracarbonsäureäthern (Pentansäure-2-methylsäure-3-dimethylsäureäthern) führen sollten.* Bei der Einwirkung von Chlormalonsäuredimethyläther auf Natriummethylmalonsäuredimethyläther wurde nicht das normale Verkettungsproduct, Methylacetylentetracarbonsäuremethyläther, sondern ein Gemisch von Acetylentetracarbonsäureäther und Dicarbintetracarbonsäuremethyläther, bei der Einwirkung von Brommalonsäuredimethyläther auf Natriummethylmalonsäuredimethyläther der Hauptsache nach der sechsbasische Pentandisäure-2-3-3-4-tetramethylsäurehexamethyläther und nur in geringer Menge das normale Verkettungsproduct, der Methylacetylentetracarbonsäureäther erhalten. Beim Behandeln von Natriummethylmalonsäurediäthyläther mit Chlormalonsäurediäthyläther resp. mit Brommalonsäurediäthyläther entstand in ersterem Falle Acetylentetracarbonsäureäther, im letzteren Falle ein Gemisch von Acetylentetracarbonsäureäther und Dicarbintetracarbonsäureäther neben geringen Mengen des normalen Verkettungsproductes, des Methylacetylentetracarbonsäureäthers. Chlor- und Brommethylmalonsäurediäthyläther gaben mit Natriummalonsäureäther, der erstere Acetylentetracarbonsäureäther neben Methylmalonsäureäther, der letztere Dicarbintetracarbonsäureäther neben Methylmalonsäureäther und geringen Spuren des normalen Verkettungsproductes. Bei der Einwirkung von Chloräthylmalonsäurediäthyläther und Bromäthylmalonsäurediäthyläther auf Natriummalonsäurediäthyläther entstand im ersteren Falle der Hauptsache nach Acetylentetracarbonsäureäthyläther, im letzteren Falle Dicarbintetracarbonsäureäther. Beim Behandeln von Natriumäthylmalonsäurediäthyläther mit Chlor- und Brommalonsäurediäthyläther in alkoholischer und in Xylollösung entstand bei der Chlorverbindung im ersteren Falle Acetylentetracarbonsäureäther, im letzteren Falle Dicarbintetracarbonsäureäther, bei der Bromverbindung in beiden Fällen Dicarbintetracarbonsäureäther. Während also Brommalonsäurediäthyläther mit Natriummalonsäurediäthyläther sowohl in alkoholischer als auch in Xylollösung denselben Dicarbinäther liefert, reagirt Chlormalonsäurediäthyläther nur in Xylollösung dem Bromäther gleich, setzt sich dagegen in alkoholischer Lösung zu dem gesättigten Acetylentetracarbonäther um. — Schliefslich[1]) berichtete Verfasser noch über den quantitativen Verlauf der Synthesen von Aethern fünf-, sechs- und siebenbasischer

[1]) Ber. **29**, 1741.

Fettsäuren. Bei der Einwirkung von Brommalonsäuredimethyläther auf Natriumäthenyltricarbonsäuretrimethyläther erhielt er das normale Verkettungsproduct, den *Propargylpentacarbonsäuremethyläther* (*Pentandisäure-2-dimethylsäure-3-methylsäurepentamethyläther*) in viereckigen, bei 87 bis 88° schmelzenden Tafeln, und beim Behandeln von Natriumäthenyltricarbonsäuretriäthyläther mit Chlormalonsäurediäthyläther neben dem normalen Verkettungsproduct noch Acetylentetracarbonsäureäther und Dicarbintetracarbonäther. Natriumäthenyltricarbonsäuretriäthyläther und Brommalonsäurediäthyläther geben ebenfalls das normale Verkettungsproduct neben geringen Mengen von Dicarbintetracarbonsäureäther. Bei der Einwirkung von Brommalonsäuredimethyläther auf Natriumacetylentetracarbonsäuretetramethyläther wurde der sechsbasische Pentandisäure-2-3-3-4-tetramethylsäurehexamethyläther und daneben Dicarbintetracarbonsäuretetramethyläther erhalten, während bei der Einwirkung von Brommalonsäurediäthyläther auf Natriumacetylentetracarbonsäuretetraäthyläther ein Gemisch von Acetylentetracarbonsäureäther und Dicarbintetracarbonsäureäther neben sehr geringen Mengen des sechsbasischen Aethers entstand. Schliefslich wurde beim Behandeln von Natriumpropargylpentacarbonsäurepentaäthyläther mit Brommalonsäurediäthyläther neben Dicarbintetracarbonäther nach dem Verseifen des Reactionsproductes aufser Tricarballylsäure noch eine zweite, unter Kohlensäureentwicklung bei 143° schmelzende Säure erhalten, in welcher wahrscheinlich *Isallylentetracarbonsäure* vorlag.

J. L. Heinke und W. H. Perkin jun.[1]) berichteten über die *Einwirkung von β-Jodpropionsäureäther auf die Natriumverbindung des Isopropylmalonsäureäthers*. Sie erhielten durch Versetzen einer Lösung von Natrium (6 g) in absolutem Alkohol (75 g) mit Isopropylmalonsäureäther (55 g) und β-Jodpropionsäureäther (50 g), zweistündiges Erhitzen des Gemisches im Wasserbade am Rückflufskühler, Versetzen mit Wasser, Extrahiren mit Aether und fractionirte Destillation des Aetherrückstandes bei vermindertem Druck (100 mm) ein zwischen 150 und 210° übergehendes Oel und ein bei 225 bis 235° siedendes Oel. Letzteres siedete bei wiederholter fractionirter Destillation constant bei 228 bis 230° unter 100 mm Druck und wurde als *α-Isopropylpropan-α-α-$α_1$-tricarboxylsäureäther*, $(COOC_2H_5)C(C_3H_7)CH_2CH_2COOC_2H_5$, erkannt, welcher ein dickes, farbloses Oel darstellt und mit dem (siehe Seite 717) von W. Perkin jun. erhaltenen α-Isopropyl-

[1]) Chem. Soc. J. 69, 1506.

propan-α-α_1-α_1-tricarboxylsäureäther, $(COOC_2H_5)_2CHCH_2CH(C_3H_7)COOC_2H_5$ isomer ist. Durch Verseifen des Aethers mit alkoholischem Kali und Ansäuern der alkalischen Lösung erhält man die α-Isopropylpropan-α-α-α_1-tricarboxylsäure, welche nicht krystallisirt und beim Erhitzen auf 200° unter Kohlensäureentwicklung in Isopropylglutarsäure übergeht. Der oben erwähnte, bis 210° siedende Fractionsantheil, welcher noch unveränderten Malonsäureäther enthielt, wurde nochmals wie oben mit Natrium und β-Jodpropionsäureäther behandelt und das Product unter vermindertem Druck (30 mm) destillirt. Nachdem der Isopropylpropantricarboxylsäureäther übergegangen, destillirte bei 230 bis 235° ein Oel über, welches sich als *Pentan-α-γ-γ-α_1-tetracarboxylsäureäther*, $(COOC_2H_5)_2C(CH_2CH_2COOC_2H_5)_2$, und als identisch mit der von Emery[1]) durch Einwirkung von β-Brompropionsäureäther auf Natriummalonsäureäther erhaltenen Verbindung erwies. Durch Verseifung des Aethers mit alkoholischem Kali und Ansäuern des alkoholischen Productes erhält man die *Pentan-α-γ-γ-α_1-tetracarboxylsäure*, $(COOH)_2C(CH_2CH_2COOH)_2$, als farbloses, sandiges Krystallpulver. Beim Erhitzen auf 200° zersetzt sie sich unter Kohlensäureentwicklung und Bildung von *Pentan-α-γ-γ-α_1-tricarboxylsäure*, $COOHCH(CH_2CH_2COOH)_2$, welche in schönen, farblosen, bei 114 bis 115° schmelzenden Prismen krystallisirt.

W. H. Perkin jun.[2]) berichtete über einige *Derivate der Propionsäure, Acrylsäure und Glutarsäure.* — *β-β-Dimethylacrylsäure*, $C(CH_3)_2CHCOOH$, erhielt er einmal durch Verseifen von α-Bromisovaleriansäureäther mit alkoholischem Kali und ferner durch Umwandlung des α-Bromisovaleriansäureäthers durch Erhitzen mit Chinolin in den Dimethylacrylsäureäther und Verseifen desselben mit alkoholischem Kali. Der *Dimethylacrylsäureäther* stellt ein bei 154 bis 155° siedendes, farbloses Oel von penetrantem Geruch dar; die *Dimethylacrylsäure* krystallisirt aus Petroläther in langen, farblosen, bei 69° schmelzenden, in Alkohol, Aether und heifsem Petroläther leicht, in Wasser wenig löslichen Nadeln. Durch Erhitzen mit Natriummalonsäureäther in alkoholischer Lösung wird der Dimethylacrylsäureäther in *Dimethylpropantricarboxylsäureäther*, $(COOC_2H_5)_2CHC(CH_3)_2CH_2COOC_2H_5$, übergeführt, welcher unter 60 mm Druck bei 208° siedet, ein mäfsig dickes, farbloses Oel darstellt und in geringen Mengen auch unter gewöhnlichem Druck fast ohne Zersetzung destillirt.

---

[1]) Ber. 24, 282. — [2]) Chem. Soc. J. 69, 1457.

Durch Verseifen des Aethers mit alkoholischem Kali erhält man die *Dimethylpropantricarboxylsäure*, $(COOH)_2CHC(CH_3)_2CH_2COOH$, als sandiges, in Wasser und Alkohol leicht, in Aether weniger, in Salzsäure fast gar nicht lösliches, bei 173° unter Kohlensäureentwicklung sich zersetzendes Krystallpulver. Das *Silbersalz*, $C_8H_9O_6Ag_3$, ist ein weifser, dicker, in Wasser unlöslicher Niederschlag. Beim Erhitzen über 173° geht die Dimethylpropantricarboxylsäure unter Kohlensäureentwicklung in *β-β-Dimethylglutarsäure*, $COOHCH_2C(CH_3)_2CH_2COOH$, über, welche in farblosen, bei 101° schmelzenden, in Wasser, Alkohol und Aether leicht, in Salzsäure, Benzol und Petroläther wenig löslichen Nadeln krystallisirt. Das *Silbersalz*, $C_7H_{10}Ag_2O_4$, ist ein weifser, unlöslicher Niederschlag. Der *Aethyläther*, $COOC_2H_5CH_2C(CH_3)_2CH_2COOC_2H_5$, durch Lösen der Säure in absolutem Alkohol unter Zusatz von concentrirter Schwefelsäure ($^1/_2$ Vol.) gewonnen, siedet anscheinend ohne Zersetzung bei 241 bis 243° unter 755 mm Druck, und besitzt einen an Bernsteinsäureäther erinnernden, schwachen Geruch. *Dimethylglutarsäureanhydrid*, $C(CH_3)_2(-CH_2CO-, -CH_2CO-)O$, durch Erhitzen von Dimethylglutarsäure mit Essigsäureanhydrid dargestellt, bildet dünne, bei 124 bis 125° schmelzende, in Benzol leicht, in Petroläther schwer, in kaltem Wasser nicht lösliche Tafeln. Mit Anilin in Benzollösung verbindet es sich zu *Dimethylglutaranilsäure*, $COOHCH_2C(CH_3)_2CH_2CONHC_6H_5$, welche in kleinen, harten, glänzenden, gegen 134° schmelzenden, in Alkohol und Chloroform sehr leicht, in Wasser, Benzol und Petroläther nur wenig löslichen Prismen krystallisirt und beim Kochen in das farblose, glänzende, bei 156 bis 157° schmelzende, in Alkohol, Benzol und Chloroform leicht, in Wasser und Petroläther wenig lösliche, Tafeln darstellende *Dimethylglutaranil*, $C(CH_3)_2(-CH_2CO-, -CH_2CO-)NC_6H_5$, übergeht. Die schon von Rombourgh[1]) beschriebene *α-β-β-Trimethylpropionsäure*, $CH(CH_3)_2CH(CH_3)COOH$, wurde durch Erhitzen von Methylmalonsäureäther mit Natriumalkoholat und Isopropylbromid, Verseifen des so erhaltenen Methylisopropylmalonsäureäthers mit alkoholischem Kali und Erhitzen des hier gewonnenen Productes auf 180 bis 200° bis zur Beendigung der Kohlensäureentwicklung als sehr unangenehm riechende, bewegliche, bei 189 bis 190° siedende Flüssigkeit erhalten. Durch Behandeln mit Phosphorpentabromid und Eingiefsen des hier erhaltenen Productes in absoluten Alkohol wird sie in den ein dickes, farbloses, sehr stechend riechendes, unter 100 mm

[1]) JB. f. 1886, 1369 f.

Druck bei 130° siedendes Oel darstellenden *α-Bromtrimethylpropionsäureäther*, $CH(CH_3)_2CBr(CH_3)COOC_2H_5$, übergeführt, welcher beim Verseifen mit alkoholischem Kali in die *Trimethylacrylsäure*, $C(CH_3)_2C(CH_3)COOH$, übergeht. Dieselbe krystallisirt in langen, farblosen, bei 70 bis 71° schmelzenden, in Benzol, Alkohol, Aether, Chloroform und heifsem Petroläther leicht, in heifsem Wasser wenig löslichen Nadeln. Durch Erhitzen der Trimethylacrylsäure mit Phosphortrichlorid und Behandeln des so gebildeten Trimethylacrylsäurechlorids mit Anilin erhält man *Trimethylacrylsäureanilid*, $C(CH_3)_2C(CH_3)CONHC_6H_5$, in schönen, glänzenden, bei 93 bis 94° schmelzenden, in Alkohol, Aether und Benzol leicht, in Petroläther schwer und in Wasser fast gar nicht löslichen Tafeln. Beim Behandeln mit Brom in Chloroformlösung verwandelt sich die Trimethylacrylsäure in die ein weifses, bei 190 bis 191° schmelzendes, in kaltem Petroläther schwer, in heifsem Petroläther leicht lösliches Krystallpulver darstellende *Dibromtrimethylpropionsäure*, $CBr(CH_3)_2CBr(CH_3)COOH$. Dagegen geht sie bei der Einwirkung rauchender, bei 0° gesättigter Bromwasserstoffsäure in die farblose, krystallinische, bei 87 bis 88° schmelzende, in den meisten organischen Lösungsmitteln leicht, in Wasser nicht lösliche *β-Bromtrimethylpropionsäure*, $CBr(CH_3)_2CH(CH_3)COOH$, über. Beim Behandeln von Trimethylacrylsäure mit rauchender Jodwasserstoffsäure vom spec. Gewicht 1,96 entsteht in analoger Weise *β-Jodtrimethylpropionsäure*, $CJ(CH_3)_2CH(CH_3)COOH$, welche eine glänzende, krystallinische, bei 80 bis 81° schmelzende, in Alkohol, Aether, Chloroform und Petroläther leicht, in kaltem Wasser fast nicht lösliche Masse darstellt. — Der durch Einwirkung von Aceton auf α-Brompropionsäureäther bei Gegenwart von Zink gewonnene *β-Hydroxy-α-β-β-trimethylpropionsäureäther*, $(OH)C(CH_3)_2CH(CH_3)COOC_2H_5$, stellt ein bei 105° unter 30 mm Druck siedendes, ziemlich dickes, farbloses Oel von sehr schwachem Geruch dar und wird durch alkoholisches Kali zu der ein sehr dickes, klebriges, farbloses, bei 160° unter 35 mm Druck siedendes Oel bildenden *β-Hydroxy-α-β-β-trimethylpropionsäure*, $(OH)C(CH_3)_2CH(CH_3)COOH$, verseift, welche beim Behandeln mit rauchender Bromwasserstoffsäure eine mit der oben beschriebenen, aus Trimethylacrylsäure und Bromwasserstoffsäure gewonnenen identische *β-Brom-α-β-β-trimethylpropionsäure*, $CBr(CH_3)_2CH(CH_3)COOH$, liefert. Ebenso erhält man beim Behandeln von β-Hydroxytrimethylpropionsäure mit rauchender Jodwasserstoffsäure die schon oben beschriebene, aus Trimethylacrylsäure und Jodwasserstoffsäure dargestellte *β-Jod-α-β-β-tri-*

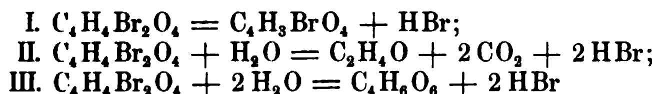
methylpropionsäure, $C(CH_3)_2JCH(CH_3)COOH$. Die Aetherificirung der β-Brom-α-β-β-trimethylpropionsäure gelingt nur durch Behandeln der Säure mit Phosphorpentachlorid und Eintragen des so erhaltenen Säurechlorids in absoluten Alkohol. Der *β-Brom-α-β-β-trimethylpropionsäureäther*, $C(CH_3)_2BrCH(CH_3)COOC_2H_5$, liefert bei der Verseifung mit alkoholischem Kali dieselbe Trimethylacrylsäure, wie der α-Aether. Daneben entsteht hier noch die *α-Hydroxytrimethylacrylsäure*, $CH(CH_3)_2C(OH)(CH_3)COOH$, welche in glänzenden, farblosen, nicht sehr scharf bei 75 bis 77° schmelzenden, in Wasser, Alkohol, Aether und Chloroform leicht, in Benzol schwer, in Petroläther wenig löslichen Nadeln krystallisirt. Das *Silbersalz*, $C_6H_{11}AgO_3$, ist ein weifser, in kaltem Wasser schwer, in heifsem Wasser leicht löslicher Niederschlag. *α-Isopropylpropan-α-α_1-α_1-tricarboxylsäureäther*, $(COOC_2H_5)_2CHCH_2CH(C_3H_7)COOC_2H_5$, durch Behandeln von Natriummalonsäureäther in alkoholischer Lösung mit Isopropylacrylsäureäther und Trimethylacrylsäureäther dargestellt, ist ein dickes, völlig farbloses, unter 45 mm Druck bei 208 bis 210° siedendes Oel, ist isomer mit dem von Heinke und Perkin (siehe S. 713) durch Einwirkung von β-Jodpropionsäureäther auf die Natriumverbindung des Isopropylmalonsäureäthers erhaltenen Aether und bildet sich bei der Einwirkung von α-Bromtrimethylpropionsäureäther auf Natriummalonsäureäther in alkoholischer und Xylollösung. Durch Verseifen des Aethers erhält man die *α-Isopropylpropan-α-α_1-α_1-tricarboxylsäure*, $(COOH)_2CHCH_2CH(C_3H_7)COOH$, in krystallinischen, in Wasser sehr leicht, in Alkohol leicht, in Aether ziemlich leicht, in concentrirter Salzsäure nur sehr wenig löslichen Krusten. Sie schmilzt unter Kohlensäureentwicklung bei 165° und geht dabei in *Isopropylglutarsäure*, $CH(CH_3)_2CH(COOH)CH_2CH_2COOH$, über. Dieselbe krystallisirt in prächtigen, farblosen, bei 94 bis 95° schmelzenden, in Wasser sehr leicht, in concentrirter Salzsäure nur wenig löslichen Prismen. Das *Silbersalz*, $C_8H_{12}Ag_2O_4$, ist ebenso wie das *Silbersalz der Isopropylpropantricarboxylsäure*, $C_9H_{11}Ag_3O_6$, ein weifser, amorpher Niederschlag. Der durch Lösen der Säure in absolutem Alkohol (4 Vol.) und Zusatz von concentrirter Schwefelsäure (1,5 Vol.) erhaltene *Isopropylglutarsäure-Aethyläther*, $COOC_2H_5CH(C_3H_7)CH_2CH_2COOC_2H_5$, stellt ein farbloses, bei 158 bis 160° unter 45 mm Druck siedendes Oel von stark ätherischem Geruch dar. Beim Erhitzen der Isopropylpropantricarboxylsäure bis auf 200° entsteht *Isopropylglutarsäureanhydrid*, $O[-COCH_2CH_2, -OCO(C_3H_7)CH]$. Dasselbe krystallisirt aus Petroläther in feinen, gegen 53° schmelzenden Prismen. Beim Behandeln mit Anilin in Benzollösung

geht es in die schöne, glänzende, farblose, bei 158 bis 159° schmelzende, in Alkohol leicht, in Benzol schwer, in Petroläther und Wasser kaum lösliche Krystalle bildende *Isopropylglutaranilsäure*, $COOHCH_2CH_2CH(C_3H_7)CONHC_6H_5$, über. Bei der Oxydation mit Kaliumbichromat und Schwefelsäure giebt die Isopropylglutarsäure nur Essigsäure und Bernsteinsäure. Der bei der Einwirkung von Phenoxyäthylbromid auf die Natriumverbindung des Dimethylpropantricarboxylsäureäthers sich bildende Aether giebt bei der Verseifung die schon von Bentley, Haworth und Perkin durch Behandeln von Natriummalonsäureäther mit Phenoxyäthylbromid gewonnene *Diphenoxyäthylmalonsäure*, welche beim Erhitzen auf 180° in die ebenfalls schon von Bentley, Haworth und Perkin (s. o.) beschriebene *Diphenoxyäthylessigsäure* übergeht. Die *Silbersalze* beider Säuren bilden weifse, käsige Niederschläge. Bei der Verseifung des Einwirkungsproductes von Phenoxyäthylbromid auf die Natriumverbindung des Dimethylpropantricarboxylsäureäthers erhält man neben der Diphenoxyäthylmalonsäure noch eine zweite Verbindung, *Phenoxyäthyläthyläther*, $C_6H_5OCH_2CH_2OC_2H_5$, als farbloses, durchdringend riechendes, bei 227 bis 229° siedendes Oel. Bei der Einwirkung endlich von Phenoxyäthylbromid auf die Natriumverbindung des Isopropylpropantricarboxylsäureäthers wurde nach Verseifung des hier entstehenden Productes *Phenoxyäthylisopropylpropantricarboxylsäure*, $(COOH)_2C(CH_2CH_2OC_6H_5)CH_2CHCH(CH_3)_2COOH$, in harten, glänzenden Krusten erhalten. Die Säure ist in Alkohol leicht, in Benzol, Chloroform, Petroläther und kaltem Wasser schwer löslich, schmilzt bei 179 bis 180° und geht beim Erhitzen auf 180 bis 190° unter Kohlensäureentwicklung in *Phenoxyäthylisopropylglutarsäure*, $COOHCH(CH_2CH_2OC_6H_5)CH_2CHCH(CH_3)_2COOH$, über, welche warzenförmige, bei 90 bis 93° schmelzende, in Alkohol und Aether leicht, in Wasser fast gar nicht lösliche Krystalle bildet und beim Erhitzen im Wasserbade wahrscheinlich in das ein durchsichtiges Oel darstellende Anhydrid übergeht.

W. Lossen und Walther Riebensahm[1]) berichteten im Verfolg der Untersuchung von W. Lossen[2]) über die zweifach gebromten Bernsteinsäuren über die *Zersetzung der zweifach gebromten Bernsteinsäuren durch Wasser* und fanden, dafs die beim Kochen der zweifach gebromten Bernsteinsäuren mit 200 Thln. Wasser eintretenden Zersetzungen sich durch folgende Gleichungen:

---

[1]) Ann. Chem. **292**, 295. — [2]) Daselbst **272**, 127.



I. $C_4H_4Br_2O_4 = C_4H_3BrO_4 + HBr$;
II. $C_4H_4Br_2O_4 + H_2O = C_2H_4O + 2CO_2 + 2HBr$;
III. $C_4H_4Br_2O_4 + 2H_2O = C_4H_6O_6 + 2HBr$

ausdrücken lassen. Die der Gleichung I. entsprechende Zersetzung findet bei der Dibrombernsteinsäure in erheblich stärkerem Maſse (über 50 Proc.) statt, als bei der Isodibrombernsteinsäure (nur ca. 20 Proc.). Die den Gleichungen II. und III. entsprechenden Zersetzungen finden bei der Dibrombernsteinsäure in geringerem Maſse statt, wie bei der Isodibrombernsteinsäure. Aus beiden Säuren entstehen sowohl Traubensäure als auch Mesoweinsäure, und zwar entsteht aus der Dibrombernsteinsäure vorwiegend Mesoweinsäure, aus der Isodibrombernsteinsäure vorwiegend Traubensäure. Hieran anschlieſsend wiesen die Verfasser noch darauf hin, daſs das *traubensaure Baryum* sowohl mit $2^1/_2$ als auch mit 5 Mol. Krystallwasser krystallisirt, und daſs das *mesoweinsaure Baryum* entgegen den Angaben in den Lehrbüchern, wonach es ein in heiſsem Wasser leicht lösliches, krystallwasserfreies Salz sein soll, 1 Mol. Krystallwasser enthält und sich erst in ca. 1600 Thln. kochenden Wassers löst.

A. Michael[1]) berichtete über die *Einwirkung von Aethyljodid und Zink auf $\Delta^{\alpha\beta}$-Fettsäureäther.* — Indem er die früher von ihm[2]) angegebene Methode zum Aufbau von mehrbasischen Säuren höherer Kohlenstoffreihen durch Addition von Natriumacet- und Natriummalonsäureäther zu $\Delta^{\alpha\beta}$-Fettsäureäthern durch ein Verfahren, um Alkyl und Wasserstoff zu addiren, zu ergänzen suchte, fand er, daſs sich dieses Ziel durch Digeriren des ungesättigten Aethers mit Alkyljodid und Zink erreichen läſst. So erhielt er aus Fumarsäureäthyläther und Aethyljodid den bei 230 bis 231° siedenden *Aethylbernsteinsäureäther*, aus Acetylendicarbonsäureäther und Aethyljodid den bei 122 bis 123° siedenden *Aethylfumarsäureäther* und aus *Citraconsäureäthyläther* und Aethyljodid nach Verseifung des Additionsproductes die bei 174 bis 175° siedende *Methyläthylbernsteinsäure.*

A. Michael und John E. Bucher[3]) veröffentlichten eine Notiz über die *Constitution der Oxalessigsäure.* Sie fanden, daſs bei der Einwirkung von Natriumäthylat (2 Mol.) auf Dibrombernsteinsäureäther (1 Mol.) gröſstentheils *Aethoxyfumarsäureäther* neben geringen Mengen von *unsymmetrischem Diäthoxybernstein-*

---

[1]) Ber. **29**, 1791. — [2]) JB. f. 1888, 1783; J. pr. Chem. [2] **43**, 390 und 395; **45**, 55; **49**, 20; Ber. **27**, 2126. — [3]) Ber. **29**, 1792, siehe auch Ber. **28**, 2511 f.

säureäther gebildet wird, während bei Anwendung von mehr Natriumäthylat sich der Hauptsache nach unsymmetrischer Diäthoxybernsteinsäureäther und nur wenig Aethoxyfumarsäureäther bildet. Bei der Einwirkung von Natriumäthylat in der Kälte auf Acetylendicarbonsäureäther erhält man ein Gemisch von *unsymmetrischem Diäthoxybernstein-*, *Aethoxyfumar-* und *Aethoxymaleïnsäureäther*, die beiden letzten Verbindungen aber nur allein, wenn man den Acetylenäther mit Alkohol erhitzt. Der unsymmetrische Diäthoxybernsteinsäureäther, der Aethoxyfumarsäureäther und der Aethoxymaleïnsäureäther resp. die Aethoxymaleïnsäure gehen beim Behandeln mit concentrirter Salzsäure in der Kälte quantitativ in *Oxalessigsäure* über. Hiernach mufs dem Oxalessigäther die Ketonconstitution zugeschrieben werden.

W. Autenrieth[1]) veröffentlichte *Beiträge zur Beurtheilung der Isomerie der Crotonsäuren.* Er erhielt sowohl aus dem Natriumsalz der *β*-Chlorisocrotonsäure, als auch aus dem Natriumsalz der *β*-Chlorcrotonsäure durch Behandeln mit Natriumbenzylat ein und dasselbe Natriumsalz der *β*-Benzoxycrotonsäure, aus welchem durch Behandeln mit verdünnter Schwefelsäure die freie *β-Benzoxycrotonsäure*, $CH_3C(OC_7H_7)CHCOOH$, abgeschieden wird. Dieselbe krystallisirt in feinen, weifsen, bei 121,5 bis 122° schmelzenden, in Wasser sehr wenig, in Alkohol, Aether und Chloroform ziemlich leicht löslichen Nadeln. Das *Kaliumsalz* bildet weifse, perlmutterglänzende Blättchen. Gegen Alkalien ist die Säure beständig, wird aber beim Erhitzen mit verdünnten Mineralsäuren in Aceton, Kohlensäure und Benzylalkohol gespalten. Beim Erhitzen über ihren Schmelzpunkt zerfällt sie glatt in Kohlensäure und *β-Benzoxypropylen*, $CH_3C(OC_7H_7)CH_2$, welches ein dickes, farbloses Oel von angenehm aromatischem Geruch darstellt, bei 191 bis 192° fast unzersetzt destillirt und mit Wasserdämpfen nur wenig flüchtig ist. In analoger Weise wurde durch Behandeln von *β*-chlorisocrotonsaurem Natrium mit Natriumbenzylmercaptid *β-Thiobenzylisocrotonsäure*, $CH_3C(SC_7H_7)CHCOOH$, in schön ausgebildeten, bei 130 bis 131° schmelzenden, in Wasser nicht, in heifsem Alkohol, in Aether und Chloroform ziemlich leicht löslichen Prismen gewonnen. 1 Thl. Säure löst sich bei 15° in 30 Thln. Alkohol. Beim Kochen der Säure mit Alkalien oder concentrirter Salzsäure wird Mercaptan abgespalten. Das *Kaliumsalz* krystallisirt in weifsen, perlmutterglänzenden Blättchen, das *Baryumsalz* in glänzenden Blättchen; das *Magnesiumsalz*

---

[1]) Ber. **29**, 1646.

bildet schön ausgebildete, tafelförmige Krystalle. Beim Behandeln des β-chlorcrotonsauren Natriums mit Natriumbenzylmercaptid erhält man neben nicht unerheblichen Mengen von β-Thiobenzylisocrotonsäure die *β-Thiobenzylcrotonsäure*, $(C_7H_7S)C(CH_3)CHCOOH$, welche in glasglänzenden, bei 192 bis 194° unter Zersetzung schmelzenden, in Wasser nicht, in Alkohol und Aether ziemlich schwer löslichen Nadeln krystallisirt. 1 Thl. Säure löst sich bei 15° in 131 Thln. Alkohol. Die Salze der β-Thiobenzylcrotonsäure zeichnen sich durch grofses Krystallisationsvermögen aus. Das *Barym-* und *Zinksalz* krystallisiren in perlmutterglänzenden Blättchen. Durch längeres Erhitzen im geschlossenen Rohre auf 150 bis 160° läfst sich die hoch schmelzende β-Thiobenzylcrotonsäure theilweise in die niedriger schmelzende β-Thiobenzylisocrotonsäure umwandeln. Beide Säuren zerfallen beim Erhitzen über ihren Schmelzpunkt in Kohlendioxyd und ein und dasselbe *β-Thiobenzylpropylen*, $CH_3C(SC_7H_7)CH_2$, welches ein farbloses, unangenehm riechendes, unscharf bei etwa 225° siedendes, in Wasser nicht, in Alkohol und Aether lösliches Oel darstellt.

W. Autenrieth [1]) berichtete über einige neue *Säurederivate der beiden isomeren β-Chlorcrotonsäuren*. Er fand, dafs die Säurechloride der beiden β-Chlorcrotonsäuren bei Gegenwart von überschüssiger Natronlauge mit Anilin, Naphtylamin und Phenolen ebenso leicht reagiren, wie Benzoylchlorid. Er erhielt so durch Versetzen von Anilin mit Wasser und Natronlauge und tropfenweises Zufliefsenlassen von β-Chlorisocrotonsäurechlorid unter Umschütteln und Abkühlen das *β-Chlorisocrotonsäureanilid*, $CH_3CClCHCONHC_6H_5$, in stark glänzenden, flachen, bei 106° schmelzenden, in Alkohol und Aether ziemlich leicht, in Wasser nicht löslichen Nadeln. Das Anilid besitzt schwach basische Eigenschaften, es löst sich in kalter, concentrirter Schwefelsäure und wird durch Wasser aus der Lösung wieder gefällt. Das analog dargestellte *β-Chlorcrotonsäureanilid*, $ClC(CH_3)CHCONHC_6H_5$, bildet feine, bei 123 bis 124° schmelzende Prismen. *β-Chlorisocrotonsäure-α-naphtylamid*, $CH_3CClCHCONHC_{10}H_7$, auf gleiche Weise gewonnen, krystallisirt in flachen, glänzenden, bei 155° schmelzenden, in Alkohol und Aether ziemlich leicht, in Wasser nicht löslichen Nadeln. Das *β-Chlorcrotonsäure-α-naphtylamid*, $ClC(CH_3)CHCONHC_{10}H_7$, wird in feinen, bei 169 bis 170° schmelzenden Prismen erhalten. Der *β-Chlorisocrotonsäure-β-naphtoläther*, $CH_3CClCHCOOC_{10}H_7$, erscheint in weifsen, silber-

[1]) Ber. 29, 1668.

säureäther gebildet wird, während bei Anwendung von mehr Natriumäthylat sich der Hauptsache nach unsymmetrischer Diäthoxybernsteinsäureäther und nur wenig Aethoxyfumarsäureäther bildet. Bei der Einwirkung von Natriumäthylat in der Kälte auf Acetylendicarbonsäureäther erhält man ein Gemisch von *unsymmetrischem Diäthoxybernstein-*, *Aethoxyfumar-* und *Aethoxymaleïnsäureäther*, die beiden letzten Verbindungen aber nur allein, wenn man den Acetylenäther mit Alkohol erhitzt. Der unsymmetrische Diäthoxybernsteinsäureäther, der Aethoxyfumarsäureäther und der Aethoxymaleïnsäureäther resp. die Aethoxymaleïnsäure gehen beim Behandeln mit concentrirter Salzsäure in der Kälte quantitativ in *Oxalessigsäure* über. Hiernach mufs dem Oxalessigäther die Ketonconstitution zugeschrieben werden.

W. Autenrieth[1]) veröffentlichte *Beiträge zur Beurtheilung der Isomerie der Crotonsäuren.* Er erhielt sowohl aus dem Natriumsalz der β-Chlorisocrotonsäure, als auch aus dem Natriumsalz der β-Chlorcrotonsäure durch Behandeln mit Natriumbenzylat ein und dasselbe Natriumsalz der β-Benzoxycrotonsäure, aus welchem durch Behandeln mit verdünnter Schwefelsäure die freie *β-Benzoxycrotonsäure,* $CH_3C(OC_7H_7)CHCOOH$, abgeschieden wird. Dieselbe krystallisirt in feinen, weifsen, bei 121,5 bis 122° schmelzenden, in Wasser sehr wenig, in Alkohol, Aether und Chloroform ziemlich leicht löslichen Nadeln. Das *Kaliumsalz* bildet weifse, perlmutterglänzende Blättchen. Gegen Alkalien ist die Säure beständig, wird aber beim Erhitzen mit verdünnten Mineralsäuren in Aceton, Kohlensäure und Benzylalkohol gespalten. Beim Erhitzen über ihren Schmelzpunkt zerfällt sie glatt in Kohlensäure und *β-Benzoxypropylen*, $CH_3C(OC_7H_7)CH_2$, welches ein dickes, farbloses Oel von angenehm aromatischem Geruch darstellt, bei 191 bis 192° fast unzersetzt destillirt und mit Wasserdämpfen nur wenig flüchtig ist. In analoger Weise wurde durch Behandeln von β-chlorisocrotonsaurem Natrium mit Natriumbenzylmercaptid *β-Thiobenzylisocrotonsäure,* $CH_3C(SC_7H_7)CHCOOH$, in schön ausgebildeten, bei 130 bis 131° schmelzenden, in Wasser nicht, in heifsem Alkohol, in Aether und Chloroform ziemlich leicht löslichen Prismen gewonnen. 1 Thl. Säure löst sich bei 15° in 30 Thln. Alkohol. Beim Kochen der Säure mit Alkalien oder concentrirter Salzsäure wird Mercaptan abgespalten. Das *Kaliumsalz* krystallisirt in weifsen, perlmutterglänzenden Blättchen, das *Baryumsalz* in glänzenden Blättchen; das *Magnesiumsalz*

---

[1]) Ber. 29, 1646.

n heifsem Wasser und siedendem, ab- Aether, Benzol, Ligroin und Chloroform 163 und 167° unter Bräunung und den Nädelchen. Dasselbe zersetzt sich verpufft beim Erhitzen, löst sich leicht und wird aus ersteren durch Soda *salzsaure Salz* bildet lange, feine und Fehling'scher Lösung giebt das charakteristischen Amidoximreactionen, grasgrüne Färbung, mit Silbernitrat beim Kochen sich schwärzende Trü- d einen weifsen, flockigen Niederschlag. ylacetylamidoxim dargestellte *Malonen-* $C(-NH_2,=NOCOCH_3)]_2$, wird in farb- n, strahlig angeordneten, unter Wasser- zwischen 153 und 159° schmelzenden, in siedendem Chloroform leicht, in Benzol ht löslichen Prismen erhalten, und wird auf 160° in das dünne, sechskantige, setzt schmelzende, in Wasser, Alkohol, leicht, in Aether und Ligroin weniger lös- e *Malonendiazoximdiäthenyl*, $CH_2[C(-N=$, ndelt. Das *Malonendibenzoyldiamidoxim*, $(C_6H_5)]_2$, stellt weifse, sich verfilzende, bei ümung und Blasenentwicklung schmelzende, l leicht, in Chloroform, Aether, Benzol und Ligroin nicht lösliche Nadeln dar, und wird 10 proc. Natronlauge in das in langen, farb- den, bei 175° schmelzenden, in Alkohol, Aether, l und Ligroin leicht, in Wasser fast nicht lös- krystallisirende *Malonendiazoximdibenzenyl*, CH_2 $C_6H_5]_2$, übergeführt. Durch Einleiten von trock- s in eine durch Eis gekühlte, mit einer Lösung m in 30 ccm absolutem Alkohol versetzte Lösung ril in 2 ccm absolutem Alkohol erhielt Verfasser *rm*, $CNa(CN)_3$, in Gestalt von feinen, farblosen, pirten, in Wasser und siedendem, absolutem Alkohol roform, Aether und Benzol nicht löslichen Nädel- keinen Schmelzpunkt besitzen. Durch Versetzen n Lösung des Natriumcyanoforms mit verdünnter e und Extrahiren mit Aether erhält man das *Cyano-* $N)_3$, als grünliche Flüssigkeit, welche bei zu grofser

glänzenden, bei 67° schmelzenden, in Alkohol und Aether leicht, in Wasser nicht löslichen Blättchen. Der *β-Chlorcrotonsäure-β-naphtoläther*, $ClC(CH_3)CHCOOC_{10}H_7$, stellt eine undeutlich krystallinische, nicht glänzende, bei 99 bis 100° schmelzende Masse dar.

H. Schmidtmann[1]) stellte *Derivate des Malonitrils* dar. Er erhielt *Cyanäthenylamidoxim*, $CNCH_2C(-NH_2,=NOH)$, durch Behandeln einer Lösung von Malonitril (5 g) in absolutem Alkohol (5 ccm) mit einer wässrigen Lösung (8 ccm) von Hydroxylaminchlorhydrat unter Zusatz einer concentrirten wässrigen Lösung (20 ccm) von Kaliumbicarbonat (17,6 g) nach der Gleichung: $CH_2(CN)_2 + NH_2(OH)HCl + KHCO_3 = CO_2 + H_2O + KCl + CNCH_2C(-NH_2,=NOH)$. Dasselbe bildet mikroskopische, dünne, langgestreckte, sechsseitige, kleine, in warmem Wasser und absolutem Alkohol leicht, in Aether, Benzol und Chloroform schwerer, in Ligroin nicht lösliche, unter Bräunung und Blasenentwicklung zwischen 124 und 127° schmelzende Blättchen. Es ist wenig beständig, zersetzt sich an feuchter Luft und ebenso unter Ammoniakentwicklung beim Kochen mit Wasser, beim schnellen Erhitzen verpufft es. Mit Fehling'scher Lösung giebt es den den Amidoximen eigenen schmutziggrünen Niederschlag, mit Eisenchlorid die dunkle Rothfärbung, mit Kupfersulfat eine smaragdgrüne Färbung, mit Quecksilberchlorid einen weifsen, flockigen Niederschlag. Es löst sich leicht in Basen und Säuren und wird durch Soda aus letzteren wieder ausgeschieden; mit Salzsäure giebt es ein in Wasser und Alkohol leicht, in Aether nicht lösliches, in feinen, seidenglänzenden Nadeln krystallisirendes *Salz*. Durch Essigsäureanhydrid wird es in das *Cyanäthenylacetylamidoxim*, $CNCH_2C(-NH_2,=NOCOCH_3)$, übergeführt, welches weifse, bei 142° schmelzende, in Wasser, heifsem Alkohol und Chloroform leicht, in Benzol und Aether schwer, in Ligroin nicht lösliche Nadeln darstellt. Das *Cyanäthenylbenzoylamidoxim*, $CNCH_2C(-NH_2,-NOCOC_6H_5)$, krystallisirt in weifsen, seidenglänzenden, rechteckigen, in heifsem, absolutem Alkohol leicht, in siedendem Wasser, Aether und Benzol schwer, in Chloroform und Ligroin nicht löslichen, unter Blasenentwicklung zwischen 184 und 192° schmelzenden Blättchen. Läfst man 10,5 g Hydroxylaminchlorhydrat in 16 ccm Wasser und 15,2 g Kaliumbicarbonat in 40 ccm Wasser gelöst auf 5 g Malonitril in 5 ccm absolutem Alkohol gelöst einwirken, erhält man *Malonendiamidoxim*, $CH_2[C(-NH_2,=NOH)]_2$,

---

[1]) Ber. **29**, 1168.

in mikroskopischen feinen, in heifsem Wasser und siedendem, absolutem Alkohol leicht, in Aether, Benzol, Ligroin und Chloroform nicht löslichen, zwischen 163 und 167° unter Bräunung und Gasentwicklung schmelzenden Nädelchen. Dasselbe zersetzt sich beim Kochen mit Wasser, verpufft beim Erhitzen, löst sich leicht in Säuren und Alkalien, und wird aus ersteren durch Soda wieder ausgeschieden. Das *salzsaure Salz* bildet lange, feine Nadeln. Mit Eisenchlorid und Fehling'scher Lösung giebt das Malonendiamidoxim die charakteristischen Amidoximreactionen, mit Kupfersulfat eine smaragdgrüne Färbung, mit Silbernitrat eine schwach opalisirende, beim Kochen sich schwärzende Trübung, mit Quecksilberchlorid einen weifsen, flockigen Niederschlag. Das analog dem Cyanäthenylacetylamidoxim dargestellte *Malonendiacetyldiamidoxim*, $CH_2[C(-NH_2,=NOCOCH_3)]_2$, wird in farblosen, flachen, sechsseitigen, strahlig angeordneten, unter Wasserverlust und Bräunung zwischen 153 und 159° schmelzenden, in Alkohol, Wasser und siedendem Chloroform leicht, in Benzol wenig, in Ligroin fast nicht löslichen Prismen erhalten, und wird durch längeres Erhitzen auf 160° in das dünne, sechskantige, farblose, bei 99° unzersetzt schmelzende, in Wasser, Alkohol, Chloroform und Benzol leicht, in Aether und Ligroin weniger lösliche Täfelchen bildende *Malonendiazoximdiäthenyl*, $CH_2[C(-N=, =NO-)CCH_3]_2$, verwandelt. Das *Malonendibenzoyldiamidoxim*, $CH_2[C(-NH_2,=NOCOC_6H_5)]_2$, stellt weifse, sich verfilzende, bei 183 bis 185° unter Bräunung und Blasenentwicklung schmelzende, in siedendem Alkohol leicht, in Chloroform, Aether, Benzol und Wasser wenig, in Ligroin nicht lösliche Nadeln dar, und wird durch Kochen mit 10 proc. Natronlauge in das in langen, farblosen, sich verfilzenden, bei 175° schmelzenden, in Alkohol, Aether, Chloroform, Benzol und Ligroin leicht, in Wasser fast nicht löslichen Nädelchen krystallisirende *Malonendiazoximdibenzenyl*, $CH_2[C(-N=, =NO-)CC_6H_5]_2$, übergeführt. Durch Einleiten von trocknem Chlorcyangas in eine durch Eis gekühlte, mit einer Lösung von 0,66 g Natrium in 30 ccm absolutem Alkohol versetzte Lösung von 1 g Malonitril in 2 ccm absolutem Alkohol erhielt Verfasser *Natriumcyanoform*, $CNa(CN)_3$, in Gestalt von feinen, farblosen, baumartig gruppirten, in Wasser und siedendem, absolutem Alkohol leicht, in Chloroform, Aether und Benzol nicht löslichen Nädelchen, welche keinen Schmelzpunkt besitzen. Durch Versetzen der wässrigen Lösung des Natriumcyanoforms mit verdünnter Schwefelsäure und Extrahiren mit Aether erhält man das *Cyanoform*, $CH(CN)_3$, als grünliche Flüssigkeit, welche bei zu grofser

Concentration sich in ein festes Product verwandelt, das eine orange gefärbte, krystallinische Masse, oder braunrothe Krystalle darstellt, und wahrscheinlich ein Polymeres des Cyanoforms ist. *Silbercyanoform*, $CAg(CN)_3$, bildet sich auf Zusatz von Silbernitrat zu der wässrigen Lösung des Natriumcyanoforms als weifser, käsiger, in Salpetersäure und Schwefelsäure nicht, in Ammoniak und Cyankalium löslicher Niederschlag. Mit Aethylalkohol verbindet sich das Cyanoform zu dem *Körper* $CH(CN)_3 + C_2H_5OH$, welcher in farblosen, rechteckigen, bei 219 bis 220° unter Blasenbildung schmelzenden Täfelchen erhalten wird. Die analoge *Verbindung des Cyanoforms mit Methylalkohol*, $CH(CN)_3 + CH_3OH$, krystallisirt in platten, rhombischen, sich zweigartig an einander lagernden, bei 214 bis 215° unter Blasenentwicklung schmelzenden Täfelchen. Mit Amylalkohol giebt das Cyanoform eine in feinen, seidenglänzenden Blättchen erscheinende Verbindung. Endlich erhielt Verfasser *Phenylhydrazonmesoxalsäurenitril*, $(CN)_2C=N-NHC_6H_5$, durch Einwirkung einer Diazobenzolnitratlösung auf eine stark abgekühlte Lösung von 2 g Malonitril in einer Lösung von 1,72 g Kaliumhydrat in 20 ccm Wasser in dünnen, vierkantigen, rechteckigen, unter Braunfärbung und Blasenentwicklung zwischen 130 und 144° schmelzenden, in Aethyl- und Methylalkohol, siedendem Benzol, Aether, Eisessig und Aceton leicht, in Wasser und Petroläther schwer löslichen Täfelchen. Aus seiner Lösung in concentrirter Schwefelsäure wird es durch Wasser, aus der Lösung in Alkalien und Soda auf Säurezusatz wieder ausgefällt. In Salzsäure ist es fast unlöslich. Wolle färbt es waschecht gelb.

H. Weidel und G. Roithner[1]) berichteten in einer „über den Abbau einiger Säureamide“ betitelten Abhandlung über das *Verhalten von Succinamid, Brenzweinsäureamid und Malonsäureamid gegen Brom bei Gegenwart von Aetzkali.* Sie erhielten beim Behandeln von Succinamid (25 g in 50 ccm Wasser von 0° vertheilt) mit einer ebenfalls stark abgekühlten Lösung von Brom (34,4 g) in Aetzkali (35 g) und Wasser (1,5 Liter) als Product eine Verbindung von der Formel $C_4H_6N_2O_2$, welche sie als *β-Lactylharnstoff* bezeichneten. Derselbe krystallisirt in anscheinend prismatischen, lebhaft glänzenden, bei 275° (uncorr.) schmelzenden, in Wasser und Alkohol in der Kälte kaum, in der Hitze aber löslichen Nadeln, und verhält sich wie eine schwache, einbasische Säure, indem er ein sehr zerfliefsliches *Kalium-* und *Natriumsalz*

[1]) Monatsh. Chem. 17, 172.

giebt, welche beim Behandeln mit Silbernitrat ein schwer lösliches, aus glitzernden Krystallkörnern bestehendes *Silbersalz*, $C_4H_5AgN_2O_2$, liefern. Beim Erhitzen mit Essigsäureanhydrid (4 Thle.) geht der β-Lactylharnstoff (1 Thl.) in eine *Acetylverbindung*, $C_4H_5(C_2H_3O)N_2O_2$, über, welche in prächtig glänzenden, farblosen, in Alkohol und Essigäther in der Hitze leicht, in Aether sehr schwer löslichen, bei 180° (uncorr.) schmelzenden und beim Erhitzen über diese Temperatur unzersetzt sublimirenden Nadeln krystallisirt, welche nach Messungen von P. Heberday dem monoklinen System angehören und folgende Formen: (100), (010), (111), (001) zeigen. Das Axenverhältnifs ist $a:b:c = 1{,}1115:1:1{,}1132$, der Winkel $n = 97°35'$. Gemessene Winkel sind: (111):(100) = 59° 40'; (111):(001) = 60° 23'; (001):(100) = 97° 35'. Durch Erhitzen mit concentrirter Salzsäure im geschlossenen Rohre auf 160° und ebenso beim Erhitzen mit Aetznatron geht der β-Lactylharnstoff in *β-Amidopropionsäure*, $C_3H_7NO_2$, über, deren tafelförmige Krystalle nach Messungen von P. Heberday dem rhombischen System angehören. Das Axenverhältnifs ist $a:b:c = 1{,}8638:1:0{,}5941$; vorkommende Formen sind: (100), (110), (111) und gemessene Winkel: (100):(110) = 53° 30'; (100):(111) = 69° 29'; (110):(111) = 53° 1'; (111):($\bar{1}$11) = 41° 3'. In analoger Weise wird das *Brenzweinsäureamid*, dessen Schmelzpunkt bei 225° gefunden wurde, beim Behandeln mit Brom in Gegenwart von Aetzkali in *β-Methyl-β-Lactylharnstoff*, $C_5H_8N_2O_2$, übergeführt, welcher einen farblosen, nicht krystallisirenden Syrup darstellt, und beim Erhitzen mit concentrirter Salzsäure im geschlossenen Rohre auf 160° in *β-Amidobuttersäure* übergeht. Dieselbe liefert ein sehr grofse, orangerothe Krystalle bildendes *Chloroplatinat*, $2(C_4H_9NO_2 . HCl) . PtCl_4$. Nach Messungen von P. Heberday gehören die Krystalle anscheinend dem monoklinen System an. Vorkommende Flächen sind: (010), (110), (011), ($\bar{1}$11) und gemessene Winkel: (110):(011) = 52 bis 54½°; (110):(0$\bar{1}$1) = 78 bis 81°; (010):(011) = 64 bis 66°; (011):(01$\bar{1}$) = 50 bis 52°; (011):($\bar{1}$11) = 41 bis 42°. *Malonamid* endlich wird beim Behandeln mit Brom bei Gegenwart von Aetzkali in *Hydantoinsäure* übergeführt, welche in grofsen, zu Rosetten verwachsenen, bei 153 bis 156° unter Zersetzung schmelzenden, in Wasser und Alkohol in der Kälte wenig, in der Hitze löslichen Krystallblättern erhalten wurde.

Y. Kinoshita[1]). Ueber den Verbrauch von Asparagin bei der Pflanzenernährung. — Versuche mit Schöfslingen der Soja-

[1]) Chem. Centr. 67, I, 115—116.

bohne ergaben folgende Resultate: 1. Glycerin und Methylalkohol, durch die Wurzeln zugeführt, bewirken Verminderung des vorhandenen Asparagins. 2. Glycerin ist hierin viel wirksamer als Methylalkohol und führt zu Zuckerbildung in den Zellen. 3. Durch die Wirkung des Methylalkohols wie des Glycerins mufs aus Asparagin Eiweifs regenerirt werden; da dieser Procefs im Dunkeln vor sich geht, so kann das Licht dabei keine directe Rolle spielen, es wirkt nur durch die Bildung von Kohlenhydraten. Für Glycose wird aus Versuchen die gleiche Wirkung, wie für Methylalkohol und Glycerin gefolgert.

Y. Kinoshita[1]). Ueber die Gegenwart von Asparagin in der Wurzel von *Nelumbo nucifera*. Die frische Wurzel, welche in Japan als werthvolles Nahrungsmittel gilt, lieferte 2 Proc. Asparagin.

Edmund O. von Lippmann[2]). Ueber stickstoffhaltige Bestandtheile aus Rübensäften. — Aufser den bereits bekannten stickstoffhaltigen Bestandtheilen der Rüben und Rübensäfte, nämlich: Asparagin, Glutamin und den ihnen entstammenden Säuren, Betaïn, Cholin, Leucin, Tyrosin, Glutaminsäure oder Pyroglutaminsäure, Citrazinsäure, Lecithin und Legumin hat v. Lippmann durch Verarbeitung grofser Quantitäten von Entzuckerungslaugen noch die folgenden nachgewiesen: Xanthin, Guanin, Hypoxanthin, Adenin, Carnin, Arginin, Guanidin, Allantoin, Vernin, Vicin. In dem Safte der bleichen Schöfslinge, die bei feuchtwarmem Wetter durch das Auswachsen der Rüben in den Mieten entstehen, wurde auch Hydantoin und Alloxantin gefunden.

W. H. Bentley und W. H. Perkin jun.[3]) stellten die schon von Wolff[4]) und Lipp[5]) beschriebene *γ-Acetobuttersäure*, $CH_3COCH_2CH_2CH_2COOH$, dar, durch Versetzen einer Lösung von Natrium (3,4 g) in Alkohol (45 g) mit Acetessigäther (19 g) und *β*-Jodpropionsäureäther (33 g), zweistündiges Erhitzen des Gemisches im Wasserbade, Versetzen mit Wasser und Extrahiren mit Aether. Der so gewonnene *Acetylglutarsäureäther* stellt ein farbloses, bei 195 bis 197° unter 50 mm Druck siedendes Oel dar, und wird durch Kochen mit verdünnter Salzsäure (1:2) unter Kohlensäureentwicklung in *γ-Acetobuttersäure* übergeführt. Dieselbe bildet ein farbloses, ziemlich dickes, unter 65 mm Druck bei 195 bis 200° siedendes Oel, welches in Berührung mit Wasser in das farblose Krystalle darstellende *Hydrat*, $CH_3C(OH)_2$.

[1]) Chem. Centr. **67**, I, 45. — [2]) Ber. **29**, 2645—2654. — [3]) Chem. Soc. J. **69**, 1510. — [4]) JB. f. 1882, 870 f. — [5]) JB. f. 1885, 1207.

$CH_3CH_2CH_2COOH$, übergeht. Durch Salpetersäure vom spec. Gewicht 1,2 wird sie zu Bernsteinsäure oxydirt. Beim Behandeln mit Hydroxylaminchlorhydrat (5 g) und einer concentrirten Lösung von Pottasche (7 g) geht die Acetobuttersäure (6 g) in das *Oxim*, $CH_3C(NOH)CH_2CH_2CH_2COOH$, über, welches aus Benzol in farblosen, bei 104 bis 105° schmelzenden, in Alkohol, Wasser und heifsem Benzol leicht, in Aether, Petroläther und kaltem Benzol nur wenig löslichen Prismen krystallisirt. Das *Acetobuttersäure-semicarbazon*, $CH_3C(-CH_2CH_2CH_2COOH, =NNHCONH_2)$, durch Behandeln von Acetobuttersäure mit Semicarbazidchlorhydrat und Natriumacetat gewonnen, bildet farblose, glänzende, in heifsem Wasser leicht lösliche, bei 173 bis 174° unter Zersetzung schmelzende Nadeln.

P. Frankland und J. Mac Gregor[1]). Ester der activen und inactiven Monobenzoyl-, Dibenzoyl-, Diphenacetyl- und Dipropionylglycerinsäure, eine Fortsetzung der Untersuchung über rechtsdrehende Glycerinsäure und ihr Acetylderivat[2]). — *Activer Dibenzoylglycerinsäuremethylester*, $C_{18}H_{16}O_6$, wurde dargestellt durch Eintropfen von activem Glycerinsäuremethylester in das Doppelte der berechneten Menge Benzoylchlorid unter gleichzeitigem Erhitzen in einem Oelbade auf 120°, zuletzt 180°, Abdestilliren des überschüssigen Benzoylchlorids unter vermindertem Druck und Fractioniren des Rückstandes unter Minderdruck. In analoger Weise wurden auch die folgenden Ester dargestellt. Der in Rede stehende destillirt bei 245 bis 247° (Druck ?) und erstarrt beim Stehen zu Krystallnadeln, die bei 58 bis 59° schmelzen, sich leicht in Chloroform, Aceton, Benzol und warmem Methylalkohol lösen; aus letzterem krystallisirt der Ester in verästelten Nadeln. Wegen der Lage des Schmelzpunktes konnte die Drehung direct nur oberhalb desselben bestimmt werden. Aus einer Reihe von Bestimmungen zwischen 59,5 und 80,5°, sowie einer bei 183°[3]) ausgeführten wurde durch Extrapolation die spec. Drehung bei 15° abgeleitet. Spec. Drehung und Dichte (auf Wasser von 4° bezogen) sind für die Temperaturen:

	15°	59,5°	80,5°	183°
$[\alpha]_D$	+ 26,89	22,13	19,89	8,55
d_{4^0}	—	1,1877	1,1720	1,0951 (ber.).

---

[1]) Chem. Soc. J. 69, 104—123. — [2]) Daselbst 63, 511, 1410 und 1419 und 65, 750. — [3]) Das Beobachtungsrohr wurde hierbei durch Anilindampf erhitzt und die Gummiverschlüsse an den Enden des Rohres durch kupferne Spiralfedern ersetzt.

Die Drehung ist also in hohem Grade von der Temperatur abhängig; die Curve, welche diese Abhängigkeit darstellt, ist nahezu eine gerade Linie. Der *Methylester der inactiven Dibenzoylglycerinsäure* bildet lange Nadeln vom Schmelzpunkt 44 bis 46°. Das nach der kryoskopischen Methode bestimmte Molekulargewicht beweist, dafs keine racemische Verbindung vorliegt[1]). *Activer Dibenzoylglycerinsäureäthylester*, $C_{19}H_{18}O_6$, bildet Krystallnadeln vom Schmelzpunkt 25° und siedet bei 254 bis 258° (etwa 10 mm Druck). Spec. Drehung und Dichte für die Temperaturen:

	16,5°	22°	49,5°	60°	83°	183°
$[\alpha]_D$ . .	+ 26,28	25,96	23,53	22,52	19,95	8,62
d_{4^0} . .	1,1996	1,1946	1,1693	1,1596	1,1407	1,0599 (ber.).

Aus den Werthen für 22 und 49,5° berechnet sich für 15° $[\alpha]_D = +26,58^0$, also fast übereinstimmend mit dem Methylester, mit dessen Curve die des Aethylesters sehr nahe übereinstimmt. *Activer Dibenzoylglycerinsäurepropylester* ist eine Flüssigkeit, welche unter vermindertem Druck bei 267 bis 269° siedet. Dichte und spec. Drehung bei

	15°	19,5°	38°	87°
$[\alpha]_D$	+ 21,00	20,71	19,50	15,34
d_{4^0}	—	1,1771	1,1605	1,1175.

Die Drehung des Propylesters (für 15° aus denen für 19,5° und 38° berechnet) ist also merklich schwächer als die der vorigen Ester, aber von der Temperatur in gleicher Weise abhängig und zwar in einer Weise, die ebenfalls nahezu durch eine gerade Linie ausgedrückt wird. *Activer Diphenacetylglycerinsäuremethylester*, $C_{20}H_{20}O_6$, wurde in ähnlicher Weise mittelst Phenacetylchlorid bereitet. Die Reaction begann bei 80°, die Temperatur wurde zuletzt auf 160° gesteigert. Nach Abdestilliren des überschüssigen Chlorids wurde der Rückstand mit warmer Sodalösung behandelt, in Aether aufgenommen, der Aetherrückstand fractionirt destillirt und diese Behandlung wiederholt. Der Ester siedet unter 17 mm Druck bei 266 bis 270°. Dichte und Drehung bei

	14,5°	45,5 bis 46,5°	77,5°
$[\alpha]_D$	—16,06	—14,84	—14,10
d_{4^0}	1,1972	1,1694	1,1427

Der Ester ist also wie der Diacetylglycerinsäureester linksdrehend, unterscheidet sich von diesem aber dadurch, dafs die Drehung

[1]) Die Schlufsfolgerung setzt voraus, dafs das Molekulargewicht des Traubensäureesters doppelt so grofs ist als das des Weinsäureesters.

mit steigender Temperatur abnimmt, während sie dort zunimmt. — Zur Darstellung von *activem Monobenzoylglycerinsäuremethylester* wurde activer Glycerinsäuremethylester in der Kälte mit der berechneten Menge Benzoylchlorid gemischt; Reaction trat erst beim Erwärmen auf 83° ein, zuletzt wurde auf 180° erhitzt. Das mit Sodalösung gewaschene Product blieb flüssig und besafs bei 13° im 50mm-Rohre eine Drehung $\alpha_D = +5{,}93^\circ$ und Dichte $d_4^{13} = 1{,}2655$; bei der Destillation unter 10 mm Druck ging etwa die Hälfte zwischen 180 und 240° über, und zeigte bei 13° im 50mm-Rohre die Drehung $\alpha_D = +7{,}13^\circ$. Es ist daher wahrscheinlich, dafs das Product aus einem Gemisch von α- und β-Ester besteht und zwar, dafs der flüchtige, stärker rechtsdrehende Theil der α-, der rückständige (vielleicht linksdrehende?) der β-Ester ist. Aus dem analog dargestellten *inactiven Monobenzoylmethylester*, $C_{11}H_{12}O_5$, krystallisirte ein Theil aus und schmolz, aus heifsem Benzol umkrystallisirt, bei 93°; er ist, nach der Analyse zu schliefsen, vermuthlich die β-Verbindung, während der α-Ester in dem flüssig bleibenden Antheil enthalten ist. Auch der *active Monobenzoylglycerinsäureäthylester*, $C_{12}H_{14}O_5$, scheint aus den beiden möglichen Isomeren zu bestehen, von denen das eine — wahrscheinlich β — aus dem Rohproduct auskrystallisirt; aus heifsem Petroleumäther krystallisirt dasselbe in Nadeln vom Schmelzpunkt 62°; es besitzt bei 67° das spec. Gewicht $d_4^{67} = 1{,}1547$ und die spec. Linksdrehung $[\alpha]_D = -9{,}80^\circ$. Letztere wird durch Erhöhung der Temperatur selbst bis auf 136,5° nur sehr wenig verändert — der einzige Fall unter allen untersuchten Glycerinsäureestern. Die (ebenfalls linke) Drehung des Glycerinsäureäthylesters selbst würde bei 33,8° genau mit der seines Monobenzoylderivates übereinstimmen, wächst aber für je 1° um 0,033°. — Die Darstellung des *activen Dipropionylglycerinsäuremethylesters*, $C_{10}H_{16}O_6$, wird dadurch erschwert, dafs das Propionylchlorid in Folge seines Siedepunktes (80°) nicht frei von Phosphorverbindungen erhalten werden kann. Die Reinigung des Rohproductes geschah durch Waschen mit Sodalösung. Wie der Diacetylester ist auch der Dipropionylester linksdrehend und die Drehung steigt ebenfalls mit steigender Temperatur. Für 15° wird aus den Beobachtungen berechnet $d_4^{15} = 1{,}1349$, $[\alpha]_D = -10{,}97^\circ$ (beim Diacetylester $-12{,}04^\circ$). — Auf die an die Zusammenfassung der Resultate der vorstehenden Untersuchung angeknüpften Erörterungen über den Einflufs der verschiedenen Substituenten auf die Circularpolarisation, wobei die von

Walden[1]) an Derivaten der Aepfelsäure erhaltenen Resultate zum Vergleich herangezogen wurden, kann hier nur verwiesen werden.

P. Frankland und F. M. Wharton[2]). Stellungsisomerie und optische Activität; Methyl- und Aethylester der o-, m- und p-Ditoluylweinsäuren. — Die Untersuchung hatte den Zweck, den Einfluſs der Stellung in optisch activen, den Benzolring enthaltenden Substanzen zu ermitteln. Bei der Darstellung des erforderlichen *Weinsäuremethyl-* und *-äthylesters* wurden nach dem Vorgange von Freundler zuerst die sauren Ester dargestellt durch Eindampfen der alkoholischen Lösungen der Weinsäure und Trocknen des syrupösen Rückstandes in der Wärme. Die Rückstände wurden dann abermals in Alkohol gelöst, unter Kühlung mit Chlorwasserstoff gesättigt, der Ueberschuſs dann durch einen Luftstrom und darauf im Kalkexsiccator entfernt, dann unter schwachem Druck (9 mm) destillirt; der Aethylester ging hierbei zwischen 164 und 168° über. Rotation bei 20° des Methylesters $[\alpha]_D = + 2{,}74^0$, des Aethylesters $[\alpha]_D = + 9{,}30^0$. Die Darstellung der substituirten Ester geschah durch Eintropfen in das Doppelte der berechneten Menge von Toluylchlorid (welches aus den betreffenden Säuren durch Einwirkung von Phosphortrichlorid erhalten und durch Fractioniren unter 8 mm gereinigt war; *o-Toluylchlorid* siedete bei diesem Druck bei 103°, *m-Toluylchlorid* bei 109°, *p-Toluylchlorid* bei 107°). Die Anfangstemperatur hierbei betrug 140°, sie wurde zuletzt auf 180° gesteigert. Das Product wurde ebenfalls durch Fractioniren unter 7 bis 8 mm Druck gereinigt; es betrug ungefähr das Doppelte des angewendeten Weinsäureesters und siedete durchschnittlich bei 280° (bei dem angegebenen Druck). Im Folgenden sind von den ausgeführten Bestimmungen der Dichte und spec. Drehung nur die bei der niedrigsten und höchsten angewendeten Temperatur beobachteten wiedergegeben:

---

[1]) Zeitschr. physik. Chem. 17, 264. — [2]) Chem. Soc. J. 69, 1309—1321.

Ditoluylweinsäuredimethylester, $C_{22}H_{22}O_8$	o-, prismatische Krystalle vom Schmelzpunkt 56°	$d_4^{70} = 1{,}1803$ $d_4^{100} = 1{,}1506$	$[\alpha]_D^{12^0} = -77{,}82$ $[\alpha]_D^{183^0} = -52{,}76$
	m-, krystallisirbar, Schmelzpunkt 83°	$d_4^{100} = 1{,}1395$ $d_4^{135} = 1{,}1090$	$[\alpha]_D^{100^0} = -79{,}02$ $[\alpha]_D^{133^0} = -60{,}96$
	p-, dünne Nadeln, Schmelzpunkt 88,5°	$d_4^{100} = 1{,}1399$ $d_4^{130} = 1{,}1091$	$[\alpha]_D^{100^0} = -102{,}82$ $[\alpha]_D^{133^0} = -76{,}90$ [1])
Ditoluylweinsäurediäthylester, $C_{24}H_{26}O_8$	o-, syrupöse Flüssigkeit von gelblichgrüner Fluorescenz	$d_4^{20} = 1{,}1705$ $d_4^{100} = 1{,}1116$	$[\alpha]_D^{11^0} = -60{,}37$ $[\alpha]_D^{135^0} = -50{,}37$
	m-, zähe Flüssigkeit von gelblichgrüner Fluorescenz	$d_4^{100} = 1{,}0967$ $d_4^{130} = 1{,}0673$	$[\alpha]_D^{20,5^0} = -69{,}31$ $[\alpha]_D^{130^0} = -58{,}71$
	p-, lange prismatische Nadeln vom Schmelzpunkt 92 bis 93°	$d_4^{100} = 1{,}0972$ $d_4^{136} = 1{,}0688$	$[\alpha]_D^{100^0} = -89{,}98$ $[\alpha]_D^{133,5^0} = -69{,}50$

Die Drehung nimmt durchweg mit steigender Temperatur ab [2]). Sie ist auf einer Curventafel dargestellt. Das aromatische Radical bewirkt eine Umkehrung des Sinnes der Drehung [3]), sein Einflufs verstärkt sich von der o- durch die m- zur p-Stellung.

Ph. A. Guye und Ch. Jordan [4]). Recherches expérimentales sur les butanol-2-oiques (α-oxybutyrique) actifs. — Das vorliegende Material über die optisch activen Körper ist noch nicht ausreichend, um zu ermitteln, erstens, welchen Einflufs die Entfernung der wirksamen Massen vom Centrum des als Tetraëder gedachten asymmetrischen Kohlenstoffatoms (oder die Länge der Hebelarme, an denen sie angreifen) auf die Gröfse der Drehung hat, und zweitens, welchen Einflufs die etwaige gegenseitige Anziehung der wirksamen Massen (oder die dadurch hervorgebrachte „Winkelabweichung“) hat. Es war daher die Untersuchung von Derivaten eines activen Körpers von möglichst einfacher Constitution und

[1]) Der wieder abgekühlte Ester besafs bei 100° dieselbe Drehung wie früher, sie war also durch die hohe Temperatur nicht verändert. — [2]) Eine Ausnahme zeigt — in den niederen Temperaturen — nur der o-Ditoluylweinsäuremethylester, jedoch ist Ref. dieses Ergebnifs wegen der starken Extrapolation der Dichte (von der auch sonst ausgiebiger Gebrauch gemacht wird) etwas zweifelhaft. — [3]) Vergl. Frankland und Gregor, dieser JB. — [4]) Bull. soc. chim. [3] 15, 474—498.

beträchtlicher Verschiedenheit der Massen der vier verschiedenen Atome oder Atomgruppen erforderlich, und als solcher wurde die bisher nur inactiv bekannte *α-Oxybuttersäure*, $C_2H_5—CH(OH)—COOH$, mit den Massen $H = 1$, $OH = 17$, $C_2H_5 = 29$, $COOH = 45$ gewählt. Zur Darstellung der Säure wurde die Methode von Markownikow[1]) benutzt, d. h. Bromirung des normalen Butyrylchlorids mittelst Brom und Phosphor, Zersetzung des α-Brombutyrylchlorids, $C_2H_5—CHBr—COCl$, mit Barytwasser, Fällung des Baryts mit Schwefelsäure und Erschöpfen mit Aether durch 30maliges Ausschütteln. 2 kg Brombutyrylchlorid gaben 180 g mittelst Ueberführung in das Zinksalz und Zersetzung desselben durch Schwefelwasserstoff gereinigte Oxybuttersäure vom Schmelzpunkt 44°, bei 60° sublimirend und bei 225° sich zersetzend ohne zu destilliren. Zur Spaltung der racemischen Säure in ihre optisch activen Componenten wurde die Methode von Pasteur benutzt. Unter den dargestellten Alkaloidsalzen erwiesen sich als krystallisirbar die von Chinin, Strychnin und Brucin, aber nur die des Brucins als geeignet zur Trennung. Die ersten Krystallisationen gaben, mit Ammoniak zersetzt, ein *linksdrehendes* Ammoniumsalz, $[\alpha]_D = -13,9°$ ungefähr, die folgenden waren Gemische; in der Mutterlauge blieb die rechtsdrehende Säure mit einer Beimischung von 26 Proc. inactiver, wie daraus geschlossen wurde, dafs sie einen Isobutylester von der Drehung $[\alpha]_D = +5,7°$ lieferte, während der der reinen linksdrehenden Säure $[\alpha]_D = -7,7°$ zeigte. Im Folgenden sind daher die direct beobachteten $[\alpha]_D$ der Derivate der Rechtssäure durch Multiplication mit $^{100}/_{74}$ corrigirt. Zur Untersuchung gelangten hauptsächlich Ester der Oxybuttersäuren, welche aus den Baryumsalzen durch Suspendiren in den betreffenden Alkoholen und Sättigen mit Chlorwasserstoff dargestellt wurden. Um eine Gewähr für die Reinheit der Präparate zu gewinnen, wurde ihre Dichte bei 15°[2]) und Refraction bestimmt und sie für genügend rein gehalten, wenn das aus der Dichte berechnete Molekularvolumen bis auf höchstens 3 bis 4 Einheiten mit dem berechneten[3]) übereinstimmte, sowie die nach

---

[1]) JB. f. 1870, 658. — [2]) Die Reduction bei anderen Temperaturen gemessener Dichten auf 15° geschah nach der Formel $d' = \frac{3,09\, T_e - T}{3,09\, T_e - T'}\, d$, in welcher d und d' die Dichten bei den absoluten Temperaturen T und T', T_e die absolute Siedetemperatur bezeichnet. — [3]) Nach der Formel $\frac{M}{d} = \Sigma\, n c + 25,9$ und unter Benutzung der von J. Traube (Ber. 28, 410) angegebenen und später (Ber. 28, 2724 und 2924) corrigirten Coëfficienten.

der Formel $RM = \frac{n^2-1}{n^2+2}\frac{M}{d}$ ermittelte Molekularrefraction bis auf höchstens 0,3 mit der Summe der Atomrefractionen. Die mit Substanz- und Zeitverlust verbundenen Elementaranalysen wurden so umgangen. Die Dichten wurden in einem etwa 0,15 ccm fassenden Pyknometer bestimmt, die Refraction mit Pulfrich's Refractometer, die Drehungen mit einem nur 1 cm langen Rohre in einem Lippich'schen Apparate. Die Resultate sind nachstehend tabellarisch zusammengestellt.

I. Ester $C_2H_5CH(OH)COOR$, der Links-Oxybuttersäure.

Radical R	Siedepunkt	Dichte d^{15^0}	Brechungsindex n_D	Drehung $[\alpha]_D$
1. Aethyl C_2H_5	165—170°	0,978	1.4101	— 1,9
2. Isobutyl	197°	0,965	1,4251	— 7,7
3. Normales Butyl . .	197—203°	0,982	1,4267	— 9,7
4. Racemisches Isoamyl CH_2-$CH(CH_3)C_2H_5$ [1]	209°	0,950	1,4282	— 8,5
5. Links-Isoamyl CH_2-$CH(CH_3)C_2H_5$ . .	208°	0,944	1,4263	— 7,3
6. Normales Heptyl . .	245°	0,928	1,4347	— 6,1
7. Normales Octyl . . .	205° [2]	0,916	1,4313	— 5,3
II. Ester $C_2H_5CH(OH)COOR$, der Rechts-Oxybuttersäure.				
8. Isobutyl	196°	0,944	1,4182	+ 7,7 (corr.)
9. Links-Isoamyl. . . .	210°	0,963	1,4288	+ 8,1 [3]
III. Ester $C_2H_5CH(OH)COOR$, der racemischen Oxybuttersäure.				
10. Actives Isoamyl . .	207°	0,938	1,4232	+ 1,5
11. Racemisches Amyl .	210°	—	—	—
IV. Ester $C_2H_5CH(OCOCH_3)COOR$ [4], der Rechts-Oxybuttersäure.				
12. Isobutyl	202°	1,005	1,4273	+ 27,9 (corr.)
V. Ester $C_2H_5CH(OCOCH_3)COOR$ [4], der Links-Oxybuttersäure.				
13. Normales Butyl . . .	230°	1,006	1,4270	— 30,7
14. Normales Heptyl . .	258°	0,969	1,4268	— 21,8
15. Normales Octyl . . .	265—270°	0,965	1,4360	— 18,6

[1]) Guye u. Gautier, Bull. soc. chim. [3] 11, 1173. — [2]) Vielleicht ein Druckfehler, statt 250°? — [3]) Die Correction konnte hier nicht angebracht werden, weil die Substanz zwei asymmetrische Kohlenstoffatome enthält. — [4]) Dargestellt durch Erhitzen der betreffenden Ester (8, 3, 6, 7) mit Acetylchlorid.

VI. Ester $C_2H_5CH(OR)COOCH_2-CH(CH_3)_2$ [1]), der Rechts-Oxybuttersäure.

Radical *R*	Siedepunkt	Dichte d^{15^0}	Brechungs-index n_D	Drehung $[\alpha]_D$
16. Propionyl	234°	0,989	1,4271	+ 27,7 (corr.)
17. Normales Butyryl .	243—245°	0,972	1,4339	+ 24,3 (corr.)
18. Normales Valeryl . .	256°	0,966	1,4289	+ 18,7 (corr.)
19. Normales Caproyl .	270°	0,959	1,4357	+ 16,3 (corr.)
20. Pelargonyl [2])	315°	—	—	+ 12,1 (corr.)
21. Benzoyl	327°	1,100	1,5133	— 1,2 (corr.)

Ferner folgende einzelne Ester [3]):

Name	Siedepunkt	d^{15^0}	n_D	$[\alpha]_D$
22. r-Valeryl-r-oxybuttersaures a-Amyl [4]) . .	258°	0,961	1,4347	+ 0,6
23. r-Valeryl-l-oxybuttersaures r-Amyl [5]) . .	252°	0,964	1,4363	— 15,3
24. d-Valeryl-r-oxybuttersaures r-Amyl [6]) . .	254°	0,962	1,4362	+ 0,1
25. d-Valeryl-l-oxybuttersaures l-Amyl [7]) . .	250°	0,959	1,4322	— 15,1
26. α-Chlorbuttersaures Isobutyl [8])	182°	0,984	1,4231	— 10,5
27. α-Brombuttersaures Isobutyl [9])	205°	1,216	1,4483	+ 6,7

28. *Salpetersäure-α-oxybuttersäureisobutylester*, $C_2H_5(NO_3)CH.COOC_4H_9$, wurde dargestellt durch Eintropfen einer Mischung

[1]) Aus d-α-Oxybuttersäureisobutylester und den Chloriden der betreffenden Säuren. — [2]) Der Ester schmilzt bei 55° und wurde in alkoholischer Lösung untersucht. Die Drehung ist daher nicht direct vergleichbar mit den übrigen. — [3]) r bedeutet racemisch, a activ. — [4]) Aus Ester 10. und *r-Valerylchlorid*. Die *r-Valeriansäure* wurde dargestellt durch $^1/_4$ stündiges Erhitzen von 10 g activer Valeriansäure ($[\alpha]_D = +11,83$, JB. f. 1871, 583) mit einem Tropfen concentrirter Schwefelsäure im Rohre auf 250°. Sie siedet bei 172 bis 174°, ihr Chlorid bei 101 bis 102°. — [5]) Aus Ester 4 und r-Valerylchlorid. — [6]) Aus Ester 11 und *d-Valerylchlorid*. Letzteres siedet bei 110°; $d^{15^0} = 1,008$, $[\alpha]_D = +8,4$. — [7]) Aus Ester 5. — [8]) Aus Ester 2 durch Behandlung mit PCl_5 in Chloroformlösung. — [9]) Aus Ester 2 durch PBr_5.

von Schwefelsäure und Salpeter in Oxybuttersäureisobutylester [1]), und Eingiefsen in Schnee nach einigen Stunden. $d^{15} = 1,075$, $n_D = 1,4266$, $[\alpha]_D = -43,2$. — 29. *Verbindung von l-Oxybuttersäure mit Formaldehyd*, $C_2H_5-CH-COO-CH_2-O$ [2]), dargestellt durch sechsstündiges Kochen von l-Oxybuttersäure mit polymerem Formaldehyd. Siedepunkt 108°, $d^{15} = 1,109$, $n_D = 1,4199$, $[\alpha]_D = -5,9$. — 30. *Verbindung von d-Oxybuttersäure mit r-Valeraldehyd*, dargestellt aus d-Oxybuttersäure und dem durch Oxydation von racemischem Amylalkohol erhaltenen Aldehyd. Siedepunkt 220°, $d^{15} = 1,032$, $n_D = 1,4434$, $[\alpha]_D = +6,5$ (corr.). — 31. *Verbindung von d-Oxybuttersäure mit a-Valeraldehyd* (von der Dichte $d^{15} = 0,831$ und der Drehung $[\alpha]_D = +8,8$). Siedepunkt 225°, $d^{15} = 1,036$, $n_D = 1,4463$, $[\alpha]_D = +8,4$ [3]). Versuche zur Verbindung von racemischer Oxybuttersäure mit a-Valeraldehyd und von d-Oxybuttersäure mit Benzaldehyd waren erfolglos.

Th. Purdie und S. Williamson [4]). Ester der optisch-activen Aepfelsäure und Milchsäure. — Bei der Darstellung von Derivaten optisch-activer Stoffe besteht die Gefahr, dafs durch die chemische Operation die Activität ganz oder theilweise aufgehoben wird; Sicherheit, dafs dies nicht geschehen, kann in diesen Fällen nur gewonnen werden durch Wiederherstellung der Ausgangssubstanz aus dem Derivat und Vergleichung mit der ursprünglichen oder durch Darstellung des Derivates nach verschiedenen Methoden. Insbesondere ist für die Darstellung der *Ester optisch-activer Säuren* die gebräuchliche Methode mit Hülfe der Alkohole und Salzsäure oder Schwefelsäure verdächtig; sie führt häufig zu Estern von anderer Activität als die mittelst der Silbersalze und Alkyljodüre. So fand Walker [5]) das Drehungsvermögen des nach letzterem Verfahren dargestellten Milchsäuremethylesters viel stärker als nach dem ersteren. Die Nichtbeachtung dieses Umstandes hat vielfache Irrthümer und werthlose Angaben zur Folge gehabt, so die Bestimmungen Walden's [6]) an den Chlor- und Brompropionsäureestern, die von Walker berichtigt wurden, ebenso die von Walden [7]) zu 1,44° gefundene Rotation des Aethoxybern-

---

[1]) Welchen der isomeren? Bei der Berechnung der Molekularrefraction wurde für NO_3 der aus den Bestimmungen von Löwenberg (JB. f. 1890, 388) abgeleitete Werth 9,02 benutzt. — [2]) Bei dieser und den folgenden Verbindungen stimmte das gefundene und berechnete Molekularvolumen besser für die verdoppelte Formel überein als für die einfache. — [3]) Der nach den Regeln der optischen Superposition corrigirte Werth beträgt + 10,1. — [4]) Chem. Soc. J. 69, 818—839. — [5]) Daselbst 67, 914. — [6]) Ber. 28, 1293. — [7]) Zeitschr. physik. Chem. 17, 252.

steinsäureesters, die von den Verfassern [1]) zu mehr als 55° gefunden wurde. Letztere haben ferner beobachtet, dafs bei der Behandlung von rechtsdrehendem α-Chlorpropionsäureester oder linksdrehendem Brompropionsäureester mit Natriumäthylat selbst bei Vermeidung jedes Ueberschusses und unter Kühlung völlig inactive Aethoxypropionsäureester resultiren, was dafür zu sprechen scheint, dafs bei dieser Reaction nicht eine Ersetzung des Halogens, sondern eine Abspaltung von Haloidwasserstoff und Eintritt von Alkohol stattfindet. Sie haben auf Grund dieser und anderer Beobachtungen das Drehungsvermögen der nach verschiedenen Methoden dargestellten Ester der Aepfelsäure und Milchsäure genauer untersucht. Die angewendete *Aepfelsäure* war eine käufliche Säure, ihre Lösung in trocknem Aceton hatte bei 6° die Drehung $[\alpha]_D = -6{,}62^0$ (C = 6,9890), das Kaliumsalz in wässriger Lösung bei 11° $[\alpha]_D = -6{,}81^0$ (C = 6,8618). Zur Darstellung der Ester wurde das trockne Silbersalz in kleinen Antheilen in überschüssiges Alkyljodid eingetragen, die Reaction durch kurzes Erwärmen auf dem Wasserbade vollendet, dann trockner Aether zugefügt, filtrirt und unter vermindertem Druck destillirt, bis sich die Drehung nicht mehr merklich änderte. Für die Darstellung der Ester mittelst Salzsäure wurde die Methode von Anschütz und Pictet [2]) benutzt mit der Abänderung, dafs nach dem Abdestilliren des überschüssigen Alkohols der Rückstand mit trocknem Kaliumcarbonat neutralisirt, dann mit Aether verdünnt, filtrirt und unter vermindertem Druck destillirt wurde. Bei der Anwendung von Schwefelsäure wurde die Säure in 4 Thln. Alkohol gelöst, $^1/_{10}$ vom Gewicht des Alkohols an Schwefelsäure zugefügt und vier Stunden auf dem Wasserbade erhitzt, dann mit Kaliumcarbonat neutralisirt, nach zwölf Stunden filtrirt, der Alkohol möglichst verjagt, mit trocknem Aether verdünnt, wieder filtrirt und unter Minderdruck destillirt. Die Darstellung von reinem Isopropylester mittelst äpfelsauren Silbers und Isopropyljodid gelang nicht, da dem Product etwa $^1/_5$ eines viel stärker drehenden Esters beigemischt war, so dafs die gesammte Rotation ungefähr $2^1/_2$ mal so hoch war, als die des Normalpropylesters ($[\alpha]_D = -29{,}94^0$). Diese Beimischung läfst sich viel schwerer verseifen, als der übrige Theil des Esters, so dafs er bei der Verseifung zurückbleibt; die acidylirten Ester wurden durch Eintropfen der Ester in die betreffenden Säurechloride bei 50° dargestellt. Die Resultate der Untersuchung sind zusammen mit denen der

---

[1]) Chem. Soc. J. 67, 972. — [2]) Anschütz, JB. f. 1880, 804.

Milchsäureester in der folgenden Tabelle zusammengestellt, welche auch die Bestimmungen der älteren Autoren enthält. Zur Untersuchung der *Milchsäureester* wurde linksdrehendes Zinkammonium-d-lactat verwendet, welches durch die Zerlegung der gewöhnlichen Milchsäure erhalten war [1]). Das daraus dargestellte Zinksalz enthielt $2 H_2O$. Die Darstellung der Ester geschah im Allgemeinen wie bei der Aepfelsäure. Aus dem Aethylester wurde noch durch Einwirkung von Phosphorchlorid in Chloroformlösung der *α-Chlorpropionsäureester* dargestellt. Beim Fractioniren desselben zeigte die höchste Fraction Linksdrehung ($\alpha = -3,6^0$), dadurch mag die Drehung der Hauptfraction (vom Siedepunkt 68° bei 50 mm Druck) beeinflufst sein. Die angegebenen Drehungen sind die direct beobachteten bei 8° (l = 1).

	I. Anschütz und Reitter [2]) $[\alpha]_D$ bei 20°	II. Walden [3]) $[\alpha]_D$ bei 20°	III. Purdie und Williamson $[\alpha]_D$ bei 11°			IV.
			Silbersalzmethode	Salzsäuremethode	Schwefelsäuremethode	
Aepfelsäuremethylester	— 6,883°	— 6,85°	— 7,34°	—	—	6,2°
Aepfelsäureäthylester	— 10,645°	— 10,18°	— 12,42°	— 10,30°	— 10,37°	14,3°
Aepfelsäure-n-propylester	— 11,601°	— 11,62°	— 13,70°	—	—	15,3°
Aepfelsäure-n-butylester	— 10,722°	—	— 12,20°	—	—	12,1°
Acetyläpfelsäuremethylester	— 22,864°	— 22,92°	—	—	—	—
Acetyläpfelsäureäthylester	— 22,601°	— 22,52°	— 23,00°	— 21,58°	—	—
Acetyläpfelsäure-n-propylester	— 22,675°	— 22,85°	—	—	—	—
Acetyläpfelsäure-n-butylester	— 19,925°	—	—	—	—	—
Butyryläpfelsäureäthylester	—	— 22,22°	— 22,70°	—	—	—

	Walker [4]) $[\alpha]_D$ Silbersalzmethode	Purdie und Williamson $[\alpha]_D$	
		Silbersalzmethode	H_2SO_4-Methode
Milchsäureäthylester	— 14,52°	— 13,46°	— 10,33°
Acetylmilchsäureester	—	— 49,87°	— 49,75°
Chlorpropionsäureäthylester	$\alpha = +21,21^0$; $\alpha = +21,78^0$	—	$\alpha = +19,41^0$

[1]) Chem. Soc. J. **63**, 1143; **67**, 616. — [2]) Zeitschr. physik. Chem. **16**, 493. — [3]) A. a. O. — [4]) A. a. O.

Die erhaltenen Resultate zeigen unzweifelhaft, dafs die nach der Silbermethode dargestellten Ester ein gröfseres Drehungsvermögen besitzen als die mit Säuren dargestellten. Die nächstliegende Erklärung hierfür besteht in der Annahme der Bildung einer gewissen Quantität racemischer Verbindungen unter dem Einflusse der Säuren. Die unter dieser Annahme berechneten Procentgehalte an racemischem Ester finden sich in Columne IV der Tabelle (für den mit Säure bereiteten Milchsäureäthylester berechnen sich in derselben Weise 23,3 Proc. an inactivem Ester). Es gelang jedoch in keiner Weise, einen solchen Gehalt an inactivem Ester nach der Verseifung bestimmt nachzuweisen; die wieder regenerirte Aepfelsäure zeigte die ursprüngliche Rotation, das regenerirte Zinklactat ziemlich genau den Wassergehalt des activen Salzes. Sehr auffallend ist, dafs die acidylirten Ester dasselbe Drehungsvermögen besitzen, gleichgültig ob sie aus Estern, die nach der Silbermethode oder mittelst Säuren dargestellt waren, bereitet sind. Die Annahme, dafs dies auf dem schützenden Einflufs gegen weitere Racemirung beruhe, den ein gewisser Gehalt an racemischem Ester ausübe, so dafs eine Grenze für den Gehalt an racemischen Verbindungen bestehe, fand keine Stütze in einem Versuche, der mit einem Gemenge von 83,4 Proc. activer und 16,6 Proc. inactiver Milchsäure ausgeführt wurde; die Esterificirung desselben mit Alkohol und Schwefelsäure ergab einen Ester von viel niedrigerer Rotation. Ein Gleichgewicht besteht somit nicht. Die Verschiedenheit in der Activität der nach den verschiedenen Methoden dargestellten Ester bleibt demnach vorläufig unerklärt. — *Umwandlung von d-Milchsäure in l-Milchsäure.* Walden [1]) hat gefunden, dafs jede der Aepfelsäuren mit Phosphorchlorid eine Chlorbernsteinsäure von *entgegengesetzter* Rotation liefert und dafs diese bei der Rückverwandlung in Aepfelsäure eine Säure von *derselben* Drehung geben, so dafs man auf diesem Wege d-Aepfelsäure in l-Aepfelsäure überführen kann und umgekehrt. Ebenso verhält sich die d-Milchsäure. Der aus ihrem (linksdrehenden) Ester bereitete α-Chlorpropionsäureester war rechtsdrehend (vergl. die Tabelle), gab aber bei der Umwandlung in Milchsäure das (rechtsdrehende) Zinksalz der l-Milchsäure. Diese Umwandlung stiefs auf Schwierigkeiten, die hier übergangen sein mögen. Die Methode, die schliefslich zum Ziele führte, war: Verseifung des Chlorpropionsäureesters in warmer, wässrig-alkoholischer Lösung mit der berechneten Menge Barythydrat, genaue Fällung des

[1]) Ber. 29, 133.

Baryts mit Schwefelsäure, Erwärmen des Filtrats mit einem kleinen Ueberschusse von Silberoxyd, Entsilbern der vom Chlorsilber abfiltrirten Flüssigkeit mit Schwefelwasserstoff, Concentriren und Sättigen mit Zinkcarbonat. Das erhaltene Zinksalz zeigte $[\alpha]_D = + 5{,}75$ (statt $+ 6{,}29$), enthielt also etwas inactives Salz. Die von Armstrong [1]) gegebene Erklärung der in Rede stehenden Inversion, welche auf der Annahme der intermediären Bildung einer phosphorhaltigen Verbindung $\left(=C\!\left\langle\begin{smallmatrix}O\\ |\\ PCl_3\end{smallmatrix}\right.\text{ enthaltend}\right)$ beruht, fand sich insofern bestätigt, als die höchstsiedende Fraction des Chlorpropionsäureesters eine linksdrehende phosphorreiche Verbindung enthielt.

A. Steyrer und W. Seng [2]) veröffentlichten Studien über den *Desoxaläther*. Den zur Darstellung des Desoxaläthers dienenden Oxaläther bereiteten sie nach dem Vorgange von Wislicenus [3]) in der Weise, dafs Alkohol (2 Thle.) in Dampfform in ein auf 100° erhitztes Gemisch von entwässerter Oxalsäure (3 Thle.) und absolutem Alkohol (2 Thle.) eingeleitet, das Gemisch dann destillirt, der zwischen 130 und 180° übergehende Antheil durch Waschen mit wenig Wasser von dem Ameisenäther und der Hauptmenge des Alkohols befreit, mit Chlorcalcium getrocknet und weiter fractionirt wurde. Der so gewonnene Oxaläther wurde durch Behandeln mit Natriumamalgam (5 Atome Natrium auf 3 Mol. Oxaläther) bei einer 10° nicht übersteigenden Temperatur in *Desoxaläther* übergeführt und sowohl die wässrige Lösung, als auch der ätherische Auszug des Einwirkungsproductes des Natriumamalgames auf den Oxaläther untersucht. In der wässrigen Lösung wurde neutrales Natriumoxalat, aber keine Spur eines gährungsfähigen Zuckers nachgewiesen. In der ätherischen Lösung fand sich neben Desoxaläther noch Kohlensäureäther. Die Reinigung des Desoxaläthers geschieht am besten durch Krystallisation aus einem Gemisch gleicher Theile Alkohol und Aether, oder auch durch Destillation unter vermindertem Druck (2 mm), wobei er bei 156 bis 157° als hellgrüngelbes, zu weifsen Krystallen erstarrendes Oel übergeht. Der so gereinigte Desoxaläther schmilzt bei 78°, seine wässrige Lösung reagirt neutral, die mit Ammoniak versetzte wässrige Lösung nimmt allmählich eine tief rothviolette Farbe an; an der Luft scheint der Desoxaläther

[1]) Lond. R. Soc. Proc. 59, 45. — [2]) Monatsh. Chem. 17, 613. — [3]) Fittig, Chem., 11. Aufl., S. 253.

nicht veränderlich zu sein. Versuche zu einer Synthese des Desoxaläthers führten zu keinem Ziel. Durch Phenylhydrazin wird der Desoxaläther wahrscheinlich in Glyoxylsäureäther und Tartronsäureäther gespalten. Bei der Spaltung des Desoxaläthers mittelst Hydroxylamin erhält man das Oxim des Oxymalonsäureäthers und Glycolsäureäther.

L. Braun [1]) untersuchte im Hinblick auf die von Komnenos [2]) erreichte Condensation von Acet- und Propionaldehyd mit Malonsäure die *Einwirkung von Isobutyraldehyd auf Malon- und Cyanessigsäure.* Er erhielt durch Erhitzen von Isobutyraldehyd (100 g) mit Malonsäure (100 g) und Eisessig (50 g) unter Zusatz von 10 Proc. Essigsäureanhydrid im Wasserbade auf 100° unter einem Ueberdruck von 760 mm *β-Oxyisocapronsäure*, welche bei der Destillation unter Wasserabspaltung in die ungesättigten Säuren *α-, β-* und *β-, γ-Isohexensäure* resp. das der letzteren isomere *Isocaprolacton* übergeht. Die *β-Oxyisocapronsäure*, $(CH_3)_2CHCH(OH)CH_2COOH$, konnte in krystallinischem Zustande nicht erhalten werden. Beim Abkühlen mit fester Kohlensäure und Aether erstarrt sie nur zu einer gelatinösen, bei gewöhnlicher Temperatur wieder flüssig werdenden Masse. Das *Silbersalz*, $C_6H_{11}O_3Ag$, ist ein voluminöser Niederschlag. Das *Isocaprolacton*, $C_6H_{10}O_2$, siedet unter 20 mm Druck bei 95°, unter gewöhnlichem Druck bei 207°. Die *α,β-Isohexensäure*, $(CH_3)_2CHCH{=}CHCOOH$, ist eine farblose, wasserhelle, bei 211 bis 212° siedende Flüssigkeit von schweifsähnlichem Geruch, sie ist specifisch leichter als Wasser, mit Wasserdämpfen leicht flüchtig, in den gewöhnlichen organischen Lösungsmitteln sehr leicht löslich und erstarrt beim Abkühlen mit fester Kohlensäure krystallinisch, zerfliefst aber wieder bei gewöhnlicher Temperatur. Das *Calciumsalz*, $(C_6H_9O_2)_2Ca$, wurde in weifsen, seidenglänzenden, zu gitterförmigen Gebilden vereinigten Krystallen erhalten; das *Silbersalz*, $C_6H_9O_2Ag$, krystallisirt in Nadeln oder sandähnlichen Warzen. Durch Behandeln mit Brom in Schwefelkohlenstofflösung wird die α,β-Isohexensäure in die farblose Krystalle vom Schmelzpunkte 127° bildende *α,β-Dibromisocapronsäure*, $(CH_3)_2CHCHBrCHBrCOOH$, übergeführt und beim Behandeln mit bei 0° gesättigter Bromwasserstoffsäure in *β-Bromisocapronsäure*, $(CH_3)_2CHCHBrCH_2COOH$, umgewandelt. Bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat in alkalischer Lösung giebt sie *α,β-Dioxycapronsäure*, $C_6H_{12}O_4$, welche in kleinen, farblosen, zu Rosetten vereinigten, bei 108°

---

[1]) Monatsh. Chem. 17, 207. — [2]) JB. f. 1883, 961 ff.

schmelzenden Nädelchen krystallisirt. Durch Condensation von Cyanessigsäure mit Isobutyraldehyd erhielt Verfasser eine *Nitrilsäure*, welche wahrscheinlich nach der Formel $(CH_3)_2C=CHCH(CN)COOH$ constituirt ist. Dieselbe krystallisirt in centimeterlangen Nadeln oder Blättchen, schmilzt bei 87 bis 88°, ist in den gewöhnlichen Lösungsmitteln mit Ausnahme von Petroläther leicht löslich, ist sehr stark hygroskopisch und addirt kein Brom. Das *Calciumsalz*, $(C_7H_8O_2N)_2Ca$, krystallisirt in farblosen, in Wasser leicht löslichen Nadeln, das *Silbersalz*, $C_7H_8O_2NAg$, bildet weifse, zu Rosetten vereinigte Nadeln. Beim Kochen mit 10 proc. Kalilauge zerfällt die Nitrilsäure in Isobutyraldehyd, Ammoniak, Malonsäure und Kohlensäure, beim Erhitzen über ihren Schmelzpunkt wird sie in ein *Nitril*, C_6H_9N, übergeführt, welches eine leicht bewegliche, neutrale, bei 166° siedende, im Vacuum unter 20 mm Druck bei 65° siedende Flüssigkeit darstellt, begierig Brom addirt, und so ein krystallisirtes, bei ca. 30° schmelzendes *Dibromid*, $C_6H_9Br_2N$, liefert. Das Nitril hat wahrscheinlich die Constitutionsformel $(CH_3)_2C=CHCH_2CN$ und wäre danach als das Nitril der Brenzterebinsäure anzusprechen.

L. Brugnatelli [1]) bestimmte die *Krystallform der Adipinsäure und ihres Ammoniumsalzes.* Er erhielt die *Adipinsäure*, aus Essigäther krystallisirt, in kleinen, glasglänzenden Krystallen, welche oft blättrige oder strahlige Gruppen bilden und der holoëdrischen Classe des monoklinen Systems angehören. Die Krystalle zeigen gewöhnlich die Formen: {001}, {100}, {110}, seltener $\{\bar{1}01\}$. Höchst charakteristisch ist eine sehr feine, parallel der Verticalaxe laufende Streifung auf den {100}-Flächen. Die Krystalle sind entweder tafelförmig nach {001} oder prismatisch nach {001} ausgebildet. Das Axenverhältnifs ist $a:b:c = 1,9673:1:1,79?$; der Winkel $\beta = 42^0\ 55^0$. Gemessene Winkel sind: $(001):(100) = 42^0\ 55'$; $(110):(\bar{1}10) = 73^0 35'$; $(001):(\bar{1}01) = 61^0\ 67'$; $(001):(110) = 64^0 0'$; $(10\bar{1}):(100) = 75^0 23'$. Die optische Axenebene ist parallel der Symmetrieebene und durch die {100}-Flächen tritt fast normal die spitze Mittellinie aus. Die Doppelbrechung ist negativ. Das *adipinsaure Ammonium* wurde in wasserklaren, langgestreckten, sechsseitigen Tafeln nach {100} erhalten, welche der holoëdrischen Classe des monoklinen Systems angehören und gewöhnlich die Combination der Formen: {100}, {110}, {011} und $\{10\bar{2}\}$ zeigen. Das Axenverhältnifs ist $a:b:c = 0,6747:1:0,9778$; der Winkel

[1]) Zeitschr. Kryst. **26**, 298.

$\beta = 81^0 45'$. Gemessene Winkel sind: $(100):(110) = 33^0 44'$; $(100):(011) = 84^0 5'$; $(011):(0\bar{1}1) = 88^0 7'$; $(100):(10\bar{2}) = 59^0 50'$. Die optische Axenebene liegt parallel der Symmetrieebene. Durch die {100}-Flächen tritt eine optische Axe ganz am Rande des Gesichtsfeldes aus.

Th. Curtius und H. Clemm [1]) haben die Untersuchungen des Ersteren [2]) über den *Ersatz von Carboxyl durch Amid in mehrbasischen Säuren* auf eine Reihe von mehrbasischen Fettsäuren, namentlich auf Glutarsäure, Korksäure, Azelaïnsäure, Sebacinsäure, Tricarballylsäure übertragen, um so auf anderem Wege nicht oder nur schwierig darstellbare Polyaminbasen zu erhalten, und so aus der Korksäure durch Aetherificirung und Umwandlung in das Hydrazid, Azid und Hexamethylenurethan endlich Hexamethylendiamin gewonnen. Das *Korksäurehydrazid*, $(CH_2)_6(CONHNH_2)_2$, wurde durch Behandeln von Korksäureäthyläther (1 Mol.) mit Hydrazinhydrat ($2^1/_2$ Mol.) in farblosen, in kaltem Wasser und Alkohol schwer löslichen, bei 185 bis 186° schmelzenden Blättern erhalten. Durch Behandeln mit Natriumnitrit ($2^1/_2$ Mol.) in wässriger Lösung und Ansäuern mit Essigsäure geht es in das *Korksäureazid*, $(CH_2)_6(CON_3)_2$, über, welches farblose, bei etwa 25° schmelzende, in Wasser nicht, in den üblichen organischen Lösungsmitteln leicht lösliche Nadeln bildet, angreifenden Geruch besitzt, flüchtig ist und beim Erwärmen lebhaft unter Detonation verpufft. Durch Kochen mit absolutem Alkohol wird es in das in farblosen, bei 84° schmelzenden, in Wasser nicht, in Alkohol leicht, in Ligroin schwer löslichen Nadeln krystallisirende *Hexamethylendiäthylurethan*, $(CH_2)_6(NHCOC_2H_5)_2$, übergeführt, welches beim Erhitzen mit concentrirter Salzsäure im geschlossenen Rohre auf 100° *salzsaures Hexamethylendiamin*, $(CH_2)_6(NH_2HCl)_2$, liefert. Dasselbe bildet bei 270° noch nicht schmelzende, farblose Nadeln. Die aus ihm durch Zersetzen mit concentrirter Kalilauge und Behandeln mit Chloroform freigemachte *Base*, das *Hexamethylendiamin*, $(CH_2)_6(NH_2)_2$, stellt eine wasserhelle, zwischen 192 und 195° siedende Flüssigkeit von eigenthümlichem Geruch dar, welche bei Zimmertemperatur zu farblosen, gegen 40° schmelzenden Krystallblättern erstarrt. Durch Schütteln der alkalisch gemachten Lösung des salzsauren Salzes mit Benzoylchlorid erhält man *Dibenzoylhexamethylendiamin*, $(CH_2)_6(NHCOC_6H_5)_2$, in farblosen Krystallen vom Schmelzpunkte 154 bis 155°.

---

[1]) Ber. **29**, 1166. — [2]) Ber. **27**, 778; J. pr. Chem. [2] **50**, 289 ff.

A. Piutti [1]) berichtete über die Bildung des activen *β-Asparagins*, welches früher von ihm [2]) in den geblühten Wicken nachgewiesen war. Er wies darauf hin, dafs beim Erhitzen der linksdrehenden Bromsuccinaminsäure mit alkoholischem Ammoniak im Ueberschufs auf 160° ein in Alkohol schwer löslicher, aus Wasser in glänzenden, bei 275° sich zersetzenden Nadeln krystallisirender Körper entsteht, welcher mit dem von ihm [3]) und auch von Körner und Menozzi [4]) dargestellten *Aspartimid* identisch ist und beim Erhitzen mit wässrigem Ammoniak auf 100 bis 105° ein Gemisch gleicher Theile der beiden activen Asparagine liefert. Auch bei der Einwirkung einer concentrirten, alkoholischen Ammoniaklösung auf Maleïnsäureanhydrid bei 100 bis 105° entsteht ein gelbliches Product, welches, in wässriger Lösung mit Péligot's Kupferoxyd behandelt, ein in Wasser fast unlösliches Kupfersalz giebt, das nach dem Zersetzen mit Schwefelwasserstoff ein Gemisch der beiden, mit dem natürlichen identischen Asparagine liefert. Da hierbei ein Viertel des angewandten Maleïnsäureanhydrids in β-Asparagin umgewandelt wird, scheint diese Methode ziemlich vortheilhaft für die Darstellung des d-Asparagins zu sein.

O. Kaltwasser [5]) berichtete über die *Tetramethylen-1, 3-dioxalylsäure*, ein Condensationsproduct aus Paraformaldehyd und Brenztraubensäure. Er erhielt diese Säure durch Lösen von Paraformaldehyd (30 g) in Brenztraubensäure (40 g), Zusatz von concentrirter Schwefelsäure (60 ccm) in kleinen Portionen zu der erkalteten Lösung unter Kühlung, dafs die Temperatur 60° nicht übersteigt, einviertelstündiges Erhitzen des Reactionsproductes auf dem Wasserbade und Eingiefsen in Wasser (100 ccm). Die hierbei sich abscheidende, rohe Säure wird durch Umkrystallisiren aus Alkohol unter Zusatz von Thierkohle und später aus Wasser gereinigt. Die so erhaltene *Tetramethylen-1, 3-dioxalylsäure*, $COOHC(OH)=C(-CH_2-, -CH_2-)C=C(OH)COOH$, krystallisirt aus concentrirten, wässrigen Lösungen ohne Krystallwasser in Blättchen, aus verdünnten Lösungen in Täfelchen, welche unter Zersetzung bei 239,5 bis 240,5° schmelzen. Die Säure besitzt einen bitteren Geschmack, ist in Wasser, Methylalkohol, Aethylalkohol und Eisessig in der Kälte schwer, in der Wärme leichter, in Aceton leicht, in Aether, Benzol und Chloroform so gut wie nicht löslich, sie reducirt ammoniakalische Silberlösung und ebenso

[1]) Ber. 29. 2069. — [2]) JB. f. 1886, 1343 f. — [3]) JB. f. 1888, 1816. — [4]) JB. f. 1887, 1653 ff. — [5]) Ber. 29, 2273.

Fehling'sche Lösung. Das *Kaliumsalz*, $C_8O_6H_7K$, krystallisirt in weifsen, verfilzten, in Wasser sehr leicht löslichen Nadeln, das *Natriumsalz*, $C_8O_6H_7Na$, in kleinen Nadeln, das *Ammoniumsalz*, $C_8O_6H_7NH_4$, in langen, verfilzten, in Wasser leicht, in Alkohol nicht löslichen Nadeln, das *Silbersalz*, $C_8O_6H_6Ag_2$, in glänzenden, am Licht sich leicht zersetzenden Blättchen, das *Zinksalz* in concentrisch gruppirten, in Wasser, Alkohol und Aether schwer löslichen Nadeln, das *Bleisalz* in büschelförmig angeordneten Nadeln. Das *Piperidinsalz*, $C_8H_8O_6 . 2C_5H_{11}N$, bildet in Wasser leicht, in Alkohol schwerer, in Aether fast nicht lösliche, bei 145 bis 147° schmelzende Blättchen und das *Phenylhydrazinsalz*, $C_8H_8O_6 . 2C_6H_8N_2$, concentrisch gruppirte, in Wasser leicht, in Alkohol schwer, in Aether nicht lösliche, bei 194° schmelzende Nadeln. Beim Erhitzen mit Aetzalkalien zersetzt sich die Säure in Oxalsäure und Aethylen, beim Erhitzen mit concentrirter Salzsäure in Oxalsäure. Durch Erhitzen mit concentrirter Schwefelsäure wird sie in ein in Prismen krystallisirendes, über 300° schmelzendes Anhydrid oder Lacton umgewandelt. Beim Erhitzen in essigsaurer Lösung mit Phenylhydrazin liefert sie ein *Phenylhydrazid*, $C_8H_6O_4(C_6H_7N_2)_2$, welches einen gelben, krystallinischen, in den meisten Lösungsmitteln unlöslichen, unter Zersetzung bei 225 bis 227° schmelzenden Körper darstellt, und in concentrirt schwefelsaurer Lösung sich mit Eisenchlorid in der Wärme tief rothviolett färbt. Beim Einleiten von Chlorgas in die mit Essigäther übergossene Säure, bis dieselbe völlig in Lösung gegangen, entsteht ein in weifsen Nadeln krystallisirendes, unter Abspaltung von Chlorwasserstoffsäure bei 182,5 bis 183,5° schmelzendes, in Wasser und Alkohol sehr leicht, in Aceton und Chloroform schwer, in Aether sehr schwer lösliches *Chloradditionsproduct*, $C_8H_8Cl_4O_6$. Das in ähnlicher Weise dargestellte *Bromadditionsproduct*, $C_8H_8Br_4O_6$, bildet in Wasser und Alkohol leicht, in Benzol sehr schwer lösliche, unter Abspaltung von Bromwasserstoff zwischen 165 und 170° schmelzende Nadeln. Durch Erhitzen der bei der Darstellung der rohen Tetramethylen-1,3-Dioxalylsäure erhaltenen Mutterlauge auf 155 bis 160° gewinnt man noch eine zweite, bei 284,5 bis 286,5° schmelzende Säure, welche ein in concentrisch gruppirten Nadeln krystallisirendes Baryumsalz liefert, deren Natur aber noch nicht weiter aufgeklärt ist.

E. Rimini[1]) stellte Versuche an über die *Condensation von Acetondicarbonsäureäther mit Oxaläther, Malonsäureäther und*

---

[1]) Gazz. chim. ital. **26** II, 374.

Bernsteinsäureäther. Bei der Condensation von Acetondicarbonsäureäther mit Oxaläther erhielt er eine in kleinen, weifsen, nadelförmigen Krystallen krystallisirende, zwischen 140 und 156° sich zersetzende Verbindung von der Formel $C_{11}H_{12}O_7$, welche er als den *Diäthyläther der Triketopentamethylenmetadicarbonsäure* auffafst. Die Verbindung giebt mit Quecksilberchlorid keinen, mit Silbernitrat einen gelblichen, mit Baryumchlorid einen citronengelben, mit Bleiacetat einen gelben, mit Kupferacetat einen grünlichen, mit Eisenchlorid einen rothbraunen Niederschlag. In gleicher Weise entsteht bei der Condensation des Acetondicarbonsäureäthers mit Malonsäureäther der in hellgelben, prächtigen Wärzchen vom Schmelzpunkte 100 bis 101° krystallisirende *Diäthyläther der Triketohexamethylenmetadicarbonsäure*, $C_{12}H_{14}O_7$, welcher mit Eisenchlorid eine rothbraune Färbung, mit Kupferacetat einen hellblauen Niederschlag giebt. Bei der Condensation endlich von Acetondicarbonsäureäther mit Bernsteinsäureäther wurden drei Verbindungen erhalten, erstlich bei 126° schmelzender Succinylobernsteinsäureäther, ferner ein in Nadeln vom Schmelzpunkte 98° krystallisirender Körper, dessen Natur noch nicht näher aufgeklärt ist und eine bei 186 bis 187° schmelzende *Verbindung* von der Formel $C_7H_6O_4$, welche mit Silbernitrat einen weifsen, mit Quecksilberchlorid einen gelblichen, gelatinösen, mit Baryumchlorid keinen, mit Bleiacetat einen weifsen, mit Kupferacetat einen grasgrünen, voluminösen, mit Eisenchlorid einen violetten Niederschlag giebt.

P. Petrenko-Kritschenko und S. Stanischewsky[1]) gelangten bei der Condensation von Aldehyden mit Acetondicarbonsäureäthern zu cyclischen Verbindungen, welche sie substituirte Tetrahydropyrone benennen. So erhielten sie den *Dimethyltetrahydropyrondicarbonsäureäthyläther*,

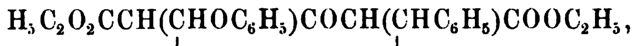
$$H_5C_2O_2CCH(CHOCH_3)COCH(CHCH_3)CO_2C_2H_5,$$



durch Einleiten von Salzsäuregas in das abgekühlte Gemisch von Acetondicarbonsäureäther und Acetaldehyd (2 Mol.), in nadelförmigen, bei 102° schmelzenden, in Wasser fast nicht, in Alkohol und Aether leicht, in kaltem Ligroin schwerer löslichen Krystallen. Der Aether siedet bei 195 bis 200° unter 68 mm Druck und destillirt fast unzersetzt im Vacuum. Mit einer alkoholischen Lösung von Eisenchlorid giebt er eine rothe Färbung, beim Kochen mit Acetylchlorid oder Phosphortrichlorid bleibt er un-

[1]) Ber. 29, 994.

verändert, von Phosphorpentachlorid wird er bei 100° angegriffen. Der analog durch Einleiten von Salzsäuregas in das durch Wasser abgekühlte Gemisch von Benzaldehyd (2 Mol.) und Acetondicarbonsäureäther gewonnene *Diphenyltetrahydropyrondicarbonsäureäthyläther*,



$$H_5C_2O_2CCH(CHOC_6H_5)COCH(CHC_6H_5)COOC_2H_5,$$

schmilzt bei 115°, ist in Wasser fast nicht, in kaltem Alkohol und Ligroin schwer, in Aether und heifsem Alkohol leichter löslich, reagirt mit Phosphortrichlorid nicht, und giebt mit Eisenchlorid eine rothe Färbung. Eine daneben entstehende, bei 148° schmelzende Verbindung ist ihrer Natur nach noch nicht aufgeklärt. Im Anschlufs hieran ergänzt Verfasser seine frühere Angabe [1]) über die Reactionsfähigkeit der substituirten Acetondicarbonsäureäther dahin, dafs im Gegensatz zu dem Acetondicarbonsäureäther und seinem Monomethyl- und Monoäthylderivat die Biderivate bei gewöhnlicher Temperatur mit Phenylhydrazin nicht, dagegen aber bei höheren Temperaturen (90 bis 130°) sowohl die bi- als auch die trisubstituirten Aether mit Phenylhydrazin reagiren. Aber die tetrasubstituirten Aether geben keine Ketonreaction mit Phenylhydrazin. Die frühere Angabe über die Reaction von Phosphorpentachlorid auf tetrasubstituirte Aether ist dahin zu berichtigen, dafs dieselben im Gegensatze zu den weniger substituirten Aethern bei 100° nicht mit Phosphorpentachlorid reagiren.

Alexander Hébert [2]) berichtete über eine neue ungesättigte Fettsäure, die *Isanosäure*. Er fand, dafs die von einem grofsen, zur Familie der Olacineen gehörigen Baum stammenden, auch Ungucko genannten I'Sanofrüchte von Loango eine mittelst Benzin extrahirbare Fettsubstanz in Gestalt eines röthlichen, klebrigen Oels enthalten, welches nach der Verseifung 86 Proc. Fettsäuren giebt. Dieselben bestehen aus ca. 15 Proc. Oelsäure, ca. 75 Proc. Leinölsäure und ca. 10 Proc. einer neuen, ungesättigten Säure, welche zu der Reihe $C_nH_{2n-8}O_2$ zu gehören und die Formel $C_{14}H_{20}O_2$ zu besitzen scheint. Ihrem Ursprung nach wird sie *Isanosäure* genannt. Dieselbe bildet prächtige, weifse, bei 41° schmelzende, in Alkohol, Aether, Chloroform, Benzol, Aceton, Methylalkohol, Petroläther sehr leicht lösliche, blätterige Krystalle, besitzt einen ziemlich charakteristischen Geruch, ist mit Wasserdämpfen nicht flüchtig und destillirt im luftleeren Raume unter

[1]) Ann. Chem. **289**, 56 und 59. — [2]) Compt. rend. **122**, 1550.

theilweiser Zersetzung. Sie ist, ebenso wie ihre Salze, sehr leicht zersetzlich und färbt sich mit der Luft in Berührung sofort rosa unter Sauerstoffabsorption. Dieses rothe Product läfst sich von der Säure durch Behandeln mit Aether, worin es fast unlöslich ist, trennen, es besitzt grofse Beständigkeit. Die Säure scheint 2 Mol. Brom aufzunehmen. Dagegen gaben die Versuche, die Isanosäure, ebenso wie die Oelsäure zu Elaïdinsäure, zu condensiren, negatives Resultat. Von den Salzen der Isanosäure krystallisirt das *Ammoniumsalz* in perlmutterglänzenden, in Wasser löslichen Blättchen. Das *Baryumsalz* ist ein weifses, in der Hitze in Chloroform und Alkohol lösliches Pulver, aus welchen Lösungen es in Form mikroskopischer Krystalle niederfällt. Das *Silber-* und *Bleisalz* sind weifse, amorphe Pulver. Alle Salze sind sehr leicht zersetzlich und färben sich in Berührung mit der Luft roth.

Schkatelof [1]). Sur l'identité de l'acide abiétique et de l'acide sylvique. — In einer Arbeit über die chemische Zusammensetzung der Harze kommt Schkatelof zu dem Schlusse, dafs die frischen Harze der Coniferen ausschliefslich eine Mischung von ätherischem Oele mit dem krystallinischen Anhydride einer der drei Sylvinsäuren (α, β, γ) sind. Die Formel dieser Anhydride ist $C_{40}H_{58}O_5$. Die α-Sylvinsäure wurde aus dem Harze von Pinus silvestris, aus Terpentin und französischem Colophonium erhalten, die β-Sylvinsäure erhält man, wenn man die α-Säure aus einer alkoholischen Lösung, welche Schwefelsäure, Salzsäure oder Essigsäureanhydrid enthält, krystallisiren läfst, die β-Säure findet sich auch im Safte der sibirischen Ceder. Die γ-Säure erhält man durch Destillation der α-Säure. Die drei Säuren unterscheiden sich durch Krystallform, Schmelzpunkt und Drehungsvermögen. Die β-Sylvinsäure ist der Abiëtinsäure von Mach ähnlich, nach einigen langsamen Krystallisationen erhält man Krystalle von derselben Form, wie sie jene von Mach besitzen.

E. Rimbach [2]). Notiz über das Vorkommen der Abiëtineenharzsäuren. — In dem *amerikanischen Kolophon* wurde neben *Abiëtinsäure* eine beträchtliche Menge von *Dextropimarsäure* [3]) gefunden. Die übliche Annahme, dafs die Hauptrepräsentanten der Abiëtineenharzsäuren, Abiëtinsäure und Dextropimarsäure, an die einzelnen Harze gebunden sind, ist nicht mehr aufrecht zu erhalten, man wird vielmehr ein wechselweises Vorkommen in den einzelnen Harzen als das wahrscheinlichste ansehen müssen.

---

[1]) Ref. Bull. soc. chim. [3] 16, 574—575. — [2]) Chem. Centr. 67, I, 756. — [3]) JB. f. 1887, 2155.

Seyffert und R. v. Antropoff[1]). Beitrag zur Kenntnifs der chemischen Bestandtheile des Lupulins. — Folgende Resultate wurden erhalten: 1. Bungener's Hopfenbittersäure und die aus dem Petroläther- sowie aus dem Aetherextract gewonnene β-Hopfenbittersäure sind identisch. 2. α- und β-Säure erleiden bei Behandlung der ätherischen Lösung mit Kalilauge bis auf geringe Verharzung keine Zersetzung. 3. Lermer's Bittersäure kann nicht identisch sein mit der α-Bittersäure. 4. Aufser der α- und β-Bittersäure war kein krystallisirter Körper nachzuweisen, der den Namen Hopfenbittersäure verdient. Der im γ-Harz gefundene gelbe krystallisirende Körper scheint zwar eine schwache Säure zu sein, aber zu einer anderen Körperclasse zu gehören. 5. Die Hopfenharze sind in fortschreitender Zersetzung begriffene Stoffgemenge. 6. Eine quantitative Bestimmung der α- und β-Körper läfst sich am sichersten durch Erschöpfung des Hopfens und darauf folgende Extraction des Destillationsrückstandes mit Petroläther erzielen.

Felice Giordani[2]). Ricerche sull' essenza di Angelica archangelica. — Aus dem höher siedenden Antheil des *ätherischen Oeles* von *Angelica archangelica* wurden isolirt: eine krystallinische Substanz von der Zusammensetzung $C_{32}H_{62}O_5$, eine neutrale Substanz im Destillationsrückstande, nach der Formel $C_7H_{15}O$ zusammengesetzt, ein terpenartiger Körper, Spuren eines Phenols, *Methyläthylessigsäure* und *Oxypentadecylsäure*.

A. F. Hollmann. Sur l'oxalène-monoamidoxime et l'hydroxyloxamide[3]). — Schiff und Monsacchi[4]) haben durch Einwirkung von Hydroxylamin auf Oxamäthan einen Körper erhalten, dem sie dieser Bildungsweise nach die Formel NH_2–CO–CO–NHOH geben und für identisch mit einem von E. Fischer entdeckten[5]) und vom Verfasser als *Oxalsäuremonoamidoxim* beschriebenen Körper erklären. Verfasser hat beide Verbindungen direct verglichen und verschieden befunden. Während der Körper von Schiff und Monsacchi aus verdünntem Alkohol in leichten, glänzenden Blättchen krystallisirt, mit Eisenchlorid eine braunrothe Färbung, beim Kochen mit einem Gemenge von Eisessig und Essigsäureanhydrid ein Acetylproduct vom Schmelzpunkt 178° und mit Benzoylchlorid in alkalischer Lösung ein Benzoylproduct vom Schmelzpunkt 157° liefert, bildet das in Wasser und Alkohol weit schwerer lösliche Oxalsäuremonoamidoxim aus Oxalendiamid-

---

[1]) Chemikerzeit. 20, Rep. 14; Chem. Centr. 67 I, 448—449. — [2]) Gazz. chim. ital. 26 II, 315—326. — [3]) Rec. trav. Chim. Pays-Bas 15, 148—156. — [4]) Ann. Chem. 288, 313. — [5]) JB. f. 1889, 1256.

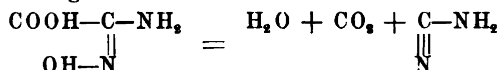
oxim ein kreideähnliches krystallinisches Pulver, das mit Eisenchlorid eine violettrothe Färbung erzeugt, beim Kochen mit dem Essigsäuregemisch unter Kohlensäureentwicklung und Cyanamidbildung sich zersetzt und mit Benzoylchlorid nach der Methode von Schotten-Baumann[1]) ein unbeständiges Product liefert. Uebereinstimmend sind dagegen der Schmelzpunkt 156° und das Verhalten gegen Fehling'sche Lösung, welche mit beiden Substanzen einen flockigen Niederschlag liefert, ohne dafs sich Kupferoxydul abscheidet. Das oben erwähnte *Cyanamid* wurde durch sein Verhalten gegen Fehling'sche Lösung und die Silberbestimmung in dem mit ammoniakalischer Silberlösung erhaltenen Niederschlag identificirt. Die beiden *Benzoylproducte* zeigten saure Eigenschaften und konnten in verdünnt alkoholischer Lösung unter Verwendung von Phenolphtaleïn als Indicator titrirt werden. Verfasser hält die von Schiff und Monsacchi aufgestellte Formel ihres Körpers für unwahrscheinlich, weil nach derselben die Verbindung analog anderen bekannten substituirten Hydroxylaminen[2]) nicht luftbeständig sein und auf Fehling'sche Lösung schon in der Kälte reducirend wirken müfste. Aufserdem spricht gegen die Formel der saure Charakter sowohl der Benzoyl- als der Acetylverbindung, welcher für die letztere sowohl durch Titration, als durch den Vergleich der Leitfähigkeit der freien und der acetylirten Verbindung constatirt wurde. Dagegen steht die Formel $HO.CO-C{<}^{NOH}_{NH_2}$ vollkommen mit den geschilderten Eigenschaften des Körpers im Einklang. Nur die Bildung aus Oxamäthan und Hydroxylamin scheint zunächst besser durch die Formel von Schiff und Monsacchi erklärt, aber warum die Reaction, wie dies jene Forscher besonders hervorheben, nur bei Gegenwart von 2 Mol. Hydroxylamin zu Stande kommt, wird durch ihre Formel nicht deutlich, erhellt hingegen aus der vom Verfasser aufgestellten, indem nach ihr 1 Mol. Hydroxylamin zur Verseifung des Oxamäthans verwendet werden mufs. Demnach kommt den beiden vom Verfasser verschieden befundenen Substanzen die gleiche Formel $COOH-C{<}^{NOH}_{NH_2}$ zu. Polymerie hielt der Verfasser für ausgeschlossen, weil die Molekulargewichtsbestimmung sowohl des Acetylderivates des Körpers von Schiff und Monsacchi, als des Dibenzoylderivates des Oxalendiamidoxims auf die einfache Formel deutende Zahlen

[1]) Rec. trav. Chim. Pays-Bas 13, 84. — [2]) Vergl. β-Phenylhydroxylamin, β-Benzylhydroxylamin und die Amidoxylsäuren von Miller und Plöchl, Ber. 26, 1545.

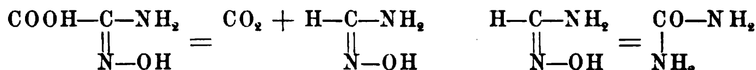
gab und nicht anzunehmen sei, dafs bei der Bildung des Oxalsäuremonoamidoxims aus dem Diamidoxim Polymerisation stattfinde. Es bleibt demnach nur die Annahme einer Stereoisomerie:



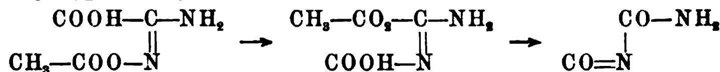
Allerdings ist die in solchem Falle vorauszusetzende Umwandlung der beiden Isomeren in einander dem Verfasser bisher nicht gelungen, dagegen steht das Verhalten der beiden Körper mit solchen Formeln wohl im Einklang. Dem aus Oxalendiamidoxim gewonnenen, mit Essigsäuregemisch unter Bildung von Cyanamid und Kohlensäure zerfallenden Körper kommt dann die Syn-Form zu und diese Reaction wird folgendermafsen formulirt:



Die Verbindung von Schiff und Monsacchi zersetzt sich nach längerem Erhitzen auf 105 bis 110° unter heftiger Reaction und Bildung von Kohlensäure und Harnstoff neben geringen Mengen eines amorphen Körpers. Die Annahme der Anti-Form für diesen Körper läfst diese Reaction verständlich erscheinen nach folgendem Schema:



Die molekulare Leitfähigkeit ergab für den Schiff-Monsacchi'schen Körper bei 25° $\mu_{64} = 0{,}618$, für den andern $\mu_{64} = 9{,}082$, was analog den bei Fumar- und Maleïnsäure bestehenden Verhältnissen erscheint. Die Bildung von Cyanursäure, welche Schiff und Monsacchi an dem Acetylderivat ihres Körpers beim Erhitzen auf 110° beobachtet haben, erklärt Verfasser folgendermafsen: Die Antiacetylverbindung geht zuerst in die Syn-Form über und erleidet als solche die Beckmann'sche Umlagerung. Das Product verliert Essigsäure und der Uebergang der nunmehr entstehenden Atomgruppe in Cyanursäure ist leicht verständlich:



Für jene Annahme der Umwandlung der Syn- in die Anti-Form konnte allerdings ein thatsächlicher Anhaltspunkt nicht gefunden werden.

F. Stanley Kipping. Darstellung von Dimethylketohexamethylen und Versuche zur Synthese von Dimethylhexamethenyl-

malonsäure [1]. — Bei der Hydrolyse von Dimethyldiacetylpimelinsäureester entsteht neben Dimethylpimelinsäure auch Dimethylacetylcapronsäure. Durch Behandeln mit Brom in alkalischer Lösung kann letztere quantitativ in Dimethylpimelinsäure übergeführt werden. Die beschwerliche Trennung der beiden Säuren läfst sich vermeiden, indem man das Rohproduct direct oxydirt. Destillirt man das Baryumsalz der Dimethylpimelinsäure, so erhält man Dimethylketohexamethylen. Das Keton wird durch Behandeln mit Natrium in den entsprechenden Alkohol übergeführt und dieser mittelst Bromwasserstoffsäure in Dimethylhexamethylenbromid. Versuche, durch Einwirkung von Dimethylhexamethylenbromid auf Natriummalonsäureester Dimethylhexamethenylmalonsäureester darzustellen, gelangen vorerst nicht.

W. H. Perkin jun. und J. F. Thorpe [2]. Die Condensation von halogenisirten Fettsäureestern mit Ketonen und Ketonsäuren. — Vorläufige Mittheilung über die Synthese von Oxysäuren durch Einwirkung von Zink auf Gemische der in dem Titel genannten Substanzen. 1. *β-Oxy-ααβ-trimethylglutarsäureäthylester*, $CO_2Ae-CH_2-C(OH)(CH_3)C(CH_3)_2-CO_2Ae$, wird sowohl erhalten aus Acetessigester und α-Bromisobuttersäureester, $[CO_2Ae-CH_2-CO-CH_3 + CBr(CH_3)_2-CO_2Ae - Br + H_2 = CO_2Ae-CH_2-C(OH)(CH_3)-C(CH_3)_2-CO_2Ae + HBr]$, als aus Bromessigsäureester und Dimethylacetessigester, $[CO_2Ae-CH_2Br + CO(CH_3)-C(CH_3)_2-CO_2Ae - Br + H_2 = CO_2Ae-CH_2-C(OH)CH_3-C(CH_3)_2-CO_2Ae + HBr]$. Dickes, farbloses Oel vom Siedepunkt 165° (35 mm), welches bei der Verseifung Essigsäure und Isobuttersäure liefert. Mit einem Gemisch von Phosphortri- und -pentabromid behandelt, giebt der Ester *β-Brom-ααβ-trimethylglutarsäureester*, $CO_2Ae-CH_2-CBr(CH_3)-C(CH_3)_2CO_2Ae$, welcher bei 170—175° (30 mm) siedet und durch alkoholische Cyankaliumlösung zu *ααβ-Trimethylglutarsäureester*, $CO_2Ae-CH_2-CH(CH_3)-C(CH_3)_2CO_2Ae$, reducirt wird. Letzterer siedet bei 162° (40 mm) und giebt verseift *ααβ-Trimethylglutarsäure*, eine farblose, krystallinische Substanz vom Schmelzpunkt 147°. 2. *Das Lacton des ααβ-Trimethyl-β-oxyadipinsäureesters*, $CO_2Ae-C(CH_3)_2-C(CH_3)-CH_2-CH_2-COO$ (Ring vom C zum O), wird erhalten durch Destillation des Condensationsproductes von Lävulinsäureester und α-Bromisobuttersäureester. Es siedet bei 187—188° (30 mm), löst sich in Ammoniak und Kalilauge und wird durch Säuren unverändert abgeschieden. Mit wässriger Kalilauge bei 0° verseift, liefert es

[1] Chem. News 74, 279. — [2] Daselbst S. 119—120.

die entsprechende Säure als farblose, krystallinische Substanz vom Schmelzpunkt 105 bis 106°. 3. Pyrotraubensäureester und β-Bromisovaleriansäureester condensiren sich in Gegenwart von Zink leicht zu *α-Oxy-αββ-trimethylglutarsäureester*, $CO_2Ae-C(OH)(CH_3)-C(CH_3)_2CH_2-CO_2Ae$, einem farblosen, bei 160 bis 170° (60 mm) siedenden Oele. 4. *α-Methyl-β-oxyisovaleriansäureester*, $C(CH_3)_2(OH)-CH(CH_3)-CO_2Ae$, wird aus Aceton und α-Brompropionsäureester gebildet. Farbloses Oel vom Siedepunkt 105° (30 mm). Die entsprechende Säure, ein dicker, farbloser Syrup vom Siedepunkt 160° (35 mm), giebt eine bei 79° schmelzende *α-Methyl-β-bromisovaleriansäure*, $(CH_3)_2CBr-CH(CH_3)COOH$, als weifse, krystallinische Masse, deren Ester im Vacuum fast ohne Zersetzung destillirt. *α-Methyl-β-jodisovaleriansäure* schmilzt bei 81°. *Trimethylacrylsäure*, $(CH_3)_2C=C(CH_3)COOH$, wird aus α-Methyl-β-bromisovaleriansäureester durch Behandlung mit alkoholischer Kalilösung erhalten. Sie krystallisirt aus Wasser in farblosen Prismen vom Schmelzpunkt 70 bis 71° und siedet unzersetzt bei 145 bis 150° (50 mm). Mit Brom verbindet sie sich zu einer bei 190° schmelzenden *Dibromtrimethylpropionsäure*, $(CH_3)_2CBr-CBr(CH_3)COOH$.

S. Reformatsky [1]). Zur Synthese der β-Oxysäuren. — Die Synthese von β-Oxysäuren durch Einwirkung von Zink auf ein Gemenge von Halogensäureestern und Carbonylverbindungen wird in derselben Weise zu deuten sein, wie es A. H. Saytzeff für die Synthese der tertiären Alkohole vorschlug, d. h. durch den Verlauf des Processes in mehreren Phasen. *1. Phase:* $CxyHl-COOAe + Zn = Cxy(-Zn-Hl)COOAe$ [2]). *2. Phase:* $Cxy(-Zn-Hl)COOAe + COwz = Cwz(O-Zn-Hl)-Cxy-COOAe$ [3]). *3. Phase:* $Cwz(-O-Zn-Hl)-Cxy-COOAe + H_2O = Cwz(OH)-Cxy-COOAe + Zn(OH)Hl$. Als 4. Phase käme noch die Verseifung des Esters hinzu. Früher lag zur Begründung dieser Erklärung, und zwar der ersten Phase, nur ein Versuch von Menschikoff [4]) vor, aus welchem hervorging, dafs fertiges Zinkäthyl auf Butyron nicht einwirkt, wohl aber Jodzinkäthyl. Später fand Dain [5]) eine Bestätigung der ersten Reactionsphase in der Abscheidung der Verbindungen $(CH_3)_2C(ZnBr)-CO_2C_2H_5$ und $(CH_3)_2CH-CH(ZnBr)-CO_2C_2H_5$ durch Einwirkung von Zink auf α-Bromisobuttersäureester und α-Bromisovaleriansäureester. Ferner erhielt Dain als

[1]) J. pr. Chem. [2] 54, 469—477; vgl. JB. f. 1887, 1572. — [2]) x und y sind Alkyle oder Wasserstoff, Hl ein Halogen, Ae = Aethyl. — [3]) w bedeutet ein Alkyl oder OC_2H_5, z ein Radical oder Wasserstoff. — [4]) JB. f. 1887, 1427. — [5]) J. russ. phys.-chem. Ges. 28, 593.

Beispiele für die zweite Phase durch Einwirkung von Zink und Benzaldehyd auf die Ester von Brompropionsäure, Bromisobuttersäure und Bromisovaleriansäure die Verbindungen $C_6H_5-CH(OZnBr)-CH(CH_3)CO_2C_2H_5$ resp. $C_6H_5CH(OZnBr)-C(CH_3)_2CO_2C_2H_5$ und $C_6H_5-CH(OZnBr)-CH(C_3H_7)CO_2C_2H_5$. Reformatsky und eine Anzahl von Fachgenossen haben nun diese Synthese an einer grofsen Zahl von Beispielen durchgeführt. Dabei wurden als Haloidsäureester die Ester der Chlor-, Brom- und Jodessigsäure, der α-Brompropionsäure, α-Brombuttersäure, α-Bromisobuttersäure und α-Bromisovaleriansäure benutzt, als Carbonylverbindungen Ketone (aus denen tertiäre einbasische), Aldehyde (aus denen secundäre Oxysäuren) und Ameisensäureester, aus dem zweibasisch-dreiatomige Säuren entstehen. Bei letzterem kommt noch eine neue Reactionsphase hinzu, indem das Product der zweiten Phase nochmals mit $CxHy(-ZnHl)-COOAe$ reagirt unter Ersetzung von $-OC_2H_5$ durch den Rest $CO_2Ae-CxHy$ jener Gruppe: $CH(OC_2H_5)(O-ZnHl)-CxHy-COOAe + CxHy-ZnHl = ZnHl(OC_2H_5) + CO_2Ae-CxHy-CH(OZnHl)-CxHyCO_2Ae$. Durch Wasser entsteht hieraus $CO_2Ae-CxHy-CH(OH)-CxHy-CO_2Ae$. Das Gemisch des Haloidsäureesters und der Carbonylverbindung wurde auf trocknes Zink gegossen und bis zum Verschwinden des Geruches der reagirenden Körper sich überlassen (wobei eine bedeutende Verdickung eintrat), dann wurde Wasser und verdünnte Schwefelsäure zugesetzt; der Oxysäureester schwamm dann auf der Flüssigkeit. Folgende Tabelle enthält das Resultat der Versuche:

Angewendeter Ester der	Carbonylverbindung	Dauer der Reaction	Ausbeute	Name des Forschers
Monochloressigsäure	Diäthylketon [1]	3 Monate	87 Proc. der Säure	Reformatsky
	Methylpropylketon [1]	2½ „	50 „ „ „	
	Dipropylketon [1]	3 „	95 „ d. roh. „	
	Acetaldehyd [2]	Die Bildung der Oxysäuren fand nicht statt		
	Propylaldehyd [2]			
	Isobutylaldehyd [2]			
	Oenanthol [2]			
	Benzaldehyd [3]			
	Ameisensäureester [3]	langes Erkalten	abnormes Product	

[1]) J. russ. phys.-chem. Ges. 22, 44. — [2]) Daselbst, S. 194. — [3]) Nicht veröffentlichte Untersuchung.

Angewendeter Ester der	Carbonylverbindung	Dauer der Reaction	Ausbeute	Name des Forschers
Monobromessigsäure	Benzaldehyd [1])	einige Stunden	abnormes Product	G. Dain
	Ameisensäureester [1])	1 Monat	„ „	Reformatsky
Jodessigsäure	Aceton [2])	unbeobachtet	unbeobachtet	(Reformatsky)
α-Brompropionsäure	Aceton [3])	1 Monat	28 Proc. der Säure	Gilaroff
	Isobutylaldehyd [1])	10 Tage	41 „ „ „	Pospechoff
	Benzaldehyd [1])	$^1/_2$ Stunde	78,5 „ „ „	Dain
	Ameisensäureester [2])	3 Tage	41,4 Proc. des reinen Esters	Reformatsky
α-Brombuttersäure	Aceton [1])	9 Tage	39 Proc. eines Säuregemisches	L. Andres
	Benzaldehyd [3])	2 bis 3 Tage	52 Proc. der Säure	(L. Andres)
α-Bromisobuttersäure	Aceton [4])	7 Tage	25 Proc. der Säure	Reformatsky u. Plesconossoff
	Methyläthylketon		geringe Ausbeute Product unrein	Pospechoff
	Dipropylketon		sehr gering	Kukulesco
	Acetophenon		desgl.	Pospechoff
	Benzophenon		desgl.	Kukulesco
	Acetaldehyd [5])	2 Tage	76 Proc. der rohen, 55 „ reine Säure	Effrussi
	Propylaldehyd [1])	2 bis 3 Tage	24 „ rohe „	Schischkowsky
	Isobutylaldehyd [6])	7 „ 9 „	58 „ Säure	Reformatsky
	Isovaleraldehyd [7])	7 „ 8 „	65 „ „	Kukulesco
	Oenanthol [7])	8 Tage	25 „ des verseiften Esters	Barylowitsch
	Benzaldehyd [8])	1 Tag	78 Proc. Säure	Dain
	Salicylaldehyd	Die Reaction fand nicht statt		Seeland
	Furfurol [1])	1 Monat	61,5 Proc. des Esters	Dain
	Ameisensäureester [1])	nur Bildung von Tetramethyloxyglutarsäure nachgewiesen		Michailenko
α-Bromisovaleriansäure	Aceton [1])	7 Tage	50 Proc. des Esters	Alperowitsch
	Benzaldehyd [1])	1 Tag	59,5 „ „ „	Dain

Auf die angeknüpfte Besprechung der Versuchsresultate kann hier verzichtet werden, um so mehr, als „man jetzt noch keine bestimmte Verallgemeinerung bezüglich des dynamischen Einflusses, den die verschiedenen Gruppen auf den Reactionsverlauf haben, machen kann“.

1) Nicht veröffentlichte Untersuchung. — 2) J. russ. phys.-chem. Ges. **28**, 501. — 3) Daselbst, S. 283. — 4) Daselbst **27**, 568; Ber. **28**, 2838. — 5) J. russ. phys.-chem. Ges. **28**, 600. — 6) Daselbst, S. 24; Ber. **28**, 2842. — 7) J. russ. phys.-chem. Ges. **28**, 293. — 8) Daselbst, S. 159.

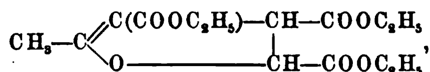
S. Reformatsky[1]). Ueber den Zerfall der β-Monoxysäuren. — Im Besitz einer gröfseren Zahl von β-Oxysäuren (vergl. den vorigen Artikel) untersuchte Reformatsky noch deren Zerfall unter dem Einflusse von Schwefelsäure, Hitze und Jodwasserstoff und stellte die Resultate sammt den früher bekannten Thatsachen wie folgt zusammen:

Formel der Säure	Producte der Zersetzung durch		
	Schwefelsäure	Erhitzen	Jodwasserstoff
$CH_2(OH).CH_2.COOH$	Acrylsäure	Acrylsäure	—
$CH_3.CH(OH)CH_2.COOH$	—	Crotonsäure	—
$CH_3.CH(OH)CH(CH_3)COOH$ . .	—	Methylcrotonsäure	Methylcrotonsäure
$CH_3.CH(OH)C(CH_3)_2COOH$ . . .	Aldehyd u. Säure [2])	Aldehyd und Säure	—
$CH_3.CH(OH)CH(C_2H_5)COOH$ . .	—	Aethylcrotonsäure	—
$CH_3.CH(OH)C(C_2H_5)_2COOH$ . .	—	Aldehyd und Säure	—
$CH_3.CH(OH)C(CH_3)(C_3H_7)COOH$	—	Aldehyd und Säure	—
$(CH_3)_2CH.CH(OH)C(CH_3)_2COOH$	Lacton u. Kohlenwasserstoff	—	Lacton und Kohlenwasserstoff
$(CH_3)_2CH.CH_2.CH(OH)C(CH_3)_2COOH$	Lacton	—	—
$C_3H_5.CH(OH)C(CH_3)_2COOH$ . .	Lacton	—	—
$(CH_3)_2CH.CH(OH)CH(CH_3)COOH$	Lacton und ungesättigte Säure	—	—
$C_6H_{13}.CH(OH)C(CH_3)_2COOH$ . .	Lacton	Aldehyd und Säure	Lacton
$C_6H_5.CH(OH)CH_2.COOH$ . . .	Zimmtsäure und Styrol [3])	Zimmtsäure	—
$C_6H_5.CH(OH)C(CH_3)_2COOH$ . .	ungesättigter Kohlenwasserstoff		—
$C_6H_5.CH(OH)CH(CH_3)COOH$ . .	ungesättigter Kohlenwasserstoff nebst Aldehyd und Säure		—
$C_6H_5.CH(OH)CH(C_2H_5)COOH$.	ungesättigter Kohlenwasserstoff		—
$C_6H_5.CH(OH)CH(C_3H_7)COOH$.			
Tertiäre Oxysäuren.			
$(CH_3)_2C(OH)CH_2.COOH$	ungesättigte Säure [4])	—	—
$(CH_3)(C_3H_7)C(OH)CH_2.COOH$ . .			
$(C_2H_5)_2C(OH)CH_2.COOH$			
$(C_3H_7)_2C(OH)CH_2.COOH$			
$(CH_3)_2CH.C(CH_3)(OH)CH_2.COOH$	Lacton	—	—
$(CH_3)_2C(OH)C(CH_3)_2COOH$ . . .	Alkohol und ungesättigter Kohlenwasserstoff	—	Alkohol und ungesättigt. Kohlenwasserstoff
$(CH_3)_2C(OH)CH(C_3H_7)COOH$ . .	Alkohol und ungesättigte Säure	—	—

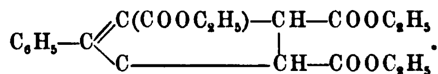
[1]) J. pr. Chem. [2] 54, 477—481. — [2]) Gemäfs der Gleichung: $CH_3.CH(OH)C(CH_3)_2COOH = CH_3.CHO + CH(CH_3)_2.COOH$. — [3]) Erlenmeyer, JB. f. 1880, 870. — [4]) Die Nebenproducte sind nicht untersucht.

Unter dem Einflusse der Schwefelsäure zerfallen also die β-Oxysäuren meistens in Wasser und ungesättigte Säuren, indem zur Bildung des Wassers mit dem Hydroxyl sich derjenige Wasserstoff abspaltet, der die α- oder γ-Stellung einnimmt; im letzteren Falle lagern sich die ungesättigten βγ-Säuren in Lactone um. Wenn Wasserstoff weder in α- noch in γ-Stellung vorhanden ist, so findet bei den aliphatischen Oxysäuren die Spaltung in Aldehyd und ungesättigte Säure statt, bei den aromatischen (C_6H_5 in γ-Stellung) bildet sich ein Kohlenwasserstoff; die tertiären Oxysäuren geben unter dieser Bedingung einen Alkohol und einen Kohlenwasserstoff. Von den secundären Oxysäuren, die CH- in α-Stellung haben, geben nur diejenigen keine ungesättigte Säure, welche die Gruppe $C_6H_5.CH(OH)$ enthalten; diese zerfallen durch Schwefelsäure in Kohlensäure und einen Kohlenwasserstoff, C_nH_{2n-8}.

S. Ruhemann und C. G. L. Wolf[1]. Beiträge zur Kenntniſs der β-Ketonsäuren. 2. Theil. — Ruhemann und Tyler[2] haben durch Einwirkung von Natriumacetessigester auf Chlorfumar- oder Chlormaleïnsäureester eine Verbindung $C_{14}H_{20}O_7$ erhalten, die sie als *Methyldihydrofurfurantricarbonsäureester*,



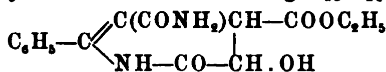
auffassen. In derselben Weise wirkt *Natriumbenzylessigester* auf *Chlorfumarsäureester* ein, d. h. unter Bildung von *Phenyldihydrofurfurantricarbonsäureester*,



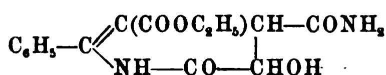
Das Product ist ein zähes, gelbes, grün fluorescirendes Oel, welches unter 20 mm Druck bei 242 bis 245° destillirt und in einer Kältemischung aus Eis und Salz nicht fest wird. Es ist in verdünntem Kali unlöslich und reagirt nicht mit Phenylhydrazin. Durch mehrstündiges Kochen mit alkoholischer Kalilösung wird der Ester verseift unter gleichzeitiger Abspaltung von Kohlensäure. Die durch Salzsäure isolirte Säure krystallisirt aus ihrer wässrigen, mit Thierkohle gekochten Lösung in Büscheln farbloser Nadeln vom Schmelzpunkt 172° und der Zusammensetzung einer *Acetophenyläpfelsäure*, $C_6H_5C(OH){=}CH{-}CH(COOH){-}CH(OH)COOH$. Ihre wässrige Lösung giebt mit Bleiacetat einen sehr schwer lös-

[1]) Chem. Soc. J. 69, 1383—1394. — [2]) Daselbst, S. 530.

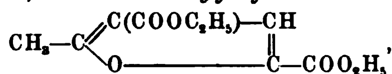
lichen weifsen Niederschlag, die mit Ammoniak neutralisirte Lösung mit Silbernitrat das *Silbersalz*, $C_{12}H_{10}O_6Ag_2$, mit Kupfersulfat ein bläulichgrünes Kupfersalz. Starkes wässriges Ammoniak reagirt mit demselben Ester bei dreitägigem Stehen unter Abscheidung von Krystallen der Verbindung $C_{15}H_{16}N_2O_5$, welche als



oder



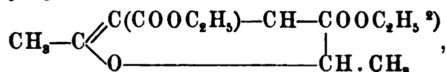
aufgefafst wird. Sie krystallisirt aus heifsem Wasser in langen dünnen Nadeln vom Schmelzpunkt 185 bis 186°. Gegen beide Agentien verhält sich demnach der phenylirte Ester ebenso wie der methylirte. Läfst man *Natriummethylacetessigester* auf *Chlorfumarsäureester* einwirken, so verläuft die Reaction anders; unter Abspaltung von Essigsäureäthylester [1]) wird neben einem dicken gelben unkrystallisirbaren Oel ein bei 132° schmelzender Ester, $C_{11}H_{14}O_5$, erhalten, der als *Methylfurfurandicarbonsäureester*,



angesprochen wird. Ein Theil desselben kann aus der von Essigester und Alkohol befreiten und mit Wasser versetzten Reactionsmasse direct durch Aether gewonnen werden, ein anderer bleibt in der (roth gefärbten) wässrigen Lösung und wird dieser durch Ansäuern und Ausziehen mit Aether entzogen. Der Ester krystallisirt nach dem Waschen mit Benzol aus heifsem, verdünntem Alkohol in farblosen Tafeln. Er löst sich leicht in Alkohol und Eisessig, schwierig in Benzol, die alkoholische Lösung wird durch Eisenchlorid rothviolett gefärbt. Der Ester löst sich mit gelber Farbe in Ammoniak und verdünnten Alkalien und wird durch Säuren wieder unverändert gefällt. Diese Löslichkeit wird durch eine Spaltung des Furfuranringes oder den negativen Charakter der CH-Gruppe erklärt. Die Verseifung des Methylfurfurandicarbonsäureesters kann entweder durch Kochen mit concentrirter wässriger Kalilauge oder besser mit concentrirter Salzsäure bewirkt werden und führt unter Abspaltung von Kohlensäure zu einer Verbindung $C_6H_6O_3$ (bei 100° getrocknet), welche jedoch nicht als *Methylfurfurancarbonsäure*, $CH_3-C\begin{matrix}\diagup CH-CH \\ \diagdown O-C-COOH\end{matrix}$, sondern

[1]) Als Erkennungszeichen desselben wird nur der Geruch angeführt.

als *Methylhydroxylcumalin*, $CH_3{-}C\langle\begin{smallmatrix}CH{-}{-}{-}CH\\ O{-}CO{-}C{-}OH\end{smallmatrix}$, aufgefafst wird. Dieses Lacton existirt jedoch nur, wenn die Verbindung bei 100° getrocknet oder in wasserfreien Medien gelöst ist. Aus heifsem Wasser scheidet sich die Verbindung beim Erkalten in farblosen, bei 244° schmelzenden Prismen von der Formel $C_6H_6O_3 + 3\,C_6H_8O_4 = 4\,C_6H_6O_3 + 3\,H_2O$ aus. Dieselben gehören nach Hutchinson dem asymmetrischen Krystallsystem an. $a : b : c = 1{,}1925 : 1 : 1{,}2369$. $\alpha = 94^0\,8'$, $\beta = 104^0\,44'$, $\gamma = 79^0\,3'$. Beobachtete Formen $a = (100)$, $b = (010)$, $c = (001)$, $m = (110)$, $q = (011)$, $d = (012)$, $x = (\bar{1}02)$. Winkel $a/b = 100^0\,15'$, $a/c = 75^0\,46'$, $b/c = 88^0\,34'$, $a/m = 55^0\,5'$, $c/q = 49^0\,56'$. Die Krystalle sind oft nach der *z*-Axe verlängert, die axialen Flächen gut entwickelt; *m* ist fast immer vorhanden, die übrigen Flächen klein. Spaltbarkeit nicht merklich. Die Auslöschung auf *b* im stumpfen Winkel *β* ist gegen die Kante *a/b* unter 12° geneigt, die Auslöschung auf *a* im stumpfen Winkel *α* gegen die Kante *a/b* unter $36^1/_2{}^0$. Die Verbindung ist in Benzol und Chloroform unlöslich, in Alkohol und Aceton leicht löslich. Die Lösung in absolutem Alkohol röthet Lackmus nur schwach (bei Zusatz von Wasser stark) und wird beim Vermischen mit Natriumäthylat tief roth, welche Farbe durch Wasser blasser wird. Bei der Titration mit Natronlauge wird die volle, der Formel $C_6H_8O_4$ entsprechende Menge Alkali neutralisirt [1]). Ammoniak wird von der Säure nicht fest gebunden, sondern beim Erwärmen verflüchtigt. Die mit Ammoniak neutralisirte Lösung giebt mit Silbernitrat einen Silberspiegel. Die Säure entfärbt Kaliumpermanganat und reducirt Fehling'sche Lösung. Mit Baryum-, Blei- und Zinksalzen giebt sie keine Fällung. Auf *α-Chlorcrotonsäureester* reagirt *Natriumacetessigester* unter Bildung einer Verbindung $C_{12}H_{18}O_5$, die als *Dimethyldihydrofurfurandicarbonsäureester*,

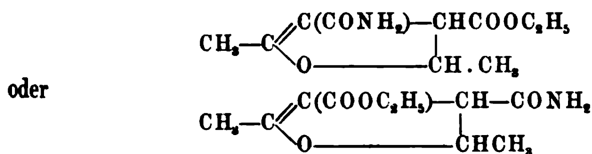


aufgefafst wird. Der Ester siedet bei 160 bis 162° (16 mm), hat die Dichte $d\frac{19^0}{19^0} = 1{,}0986$ und den Brechungsindex $n_{Na} = 1{,}464$ bei 22°, woraus die Molekularrefraction $M\,\frac{n^2 - 1}{(n^2 + 2)d} = 60{,}78$

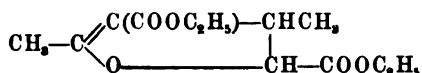
---

[1]) Dies folgt aus der Angabe, dafs die Verbindung $4\,C_6H_6O_3 + 3\,H_2O$ 21,46 Proc. NaOH sättigt. — [2]) Im Original (wohl durch ein Versehen) *Methyl*dihydrofurfurandicarbonsäureester genannt.

folgt, aus welcher sich jedoch keine Entscheidung über die verschiedenen möglichen Formeln ergiebt. Die oben gewählte ist aus folgendem Verhalten abgeleitet. Der Ester ist in Alkalien unlöslich und reagirt nicht mit Phenylhydrazin. Mit Brom giebt er unter Entwicklung von Bromwasserstoff ein flüssiges Bromderivat, $C_{12}H_{17}BrO_5$, mit starkem wässrigen Ammoniak bei mehrtägigem Stehen eine feste Verbindung $C_{10}H_{15}NO_4$, welche aus siedendem Wasser in farblosen, bei 169 bis 170° schmelzenden Tafeln krystallisirt. Diese stellt sonach ein *Monamid*,



dar. Im Falle der Ester die Constitution



hätte, wäre die Bildung eines Pyridinderivates zu erwarten gewesen, wie bei den Producten aus Natriumacet- oder -benzoylessigester und Chlorfumarsäureester.

Fr. Swarts [1]) schrieb über die Fluoressigsäure im Anschluſs an seine Untersuchung der Dichlorfluoressigsäure und Fluorchlorbromessigsäure. Nach mehreren vergeblichen Versuchen, die hier übergangen werden mögen, gelang ihm die Darstellung des *Fluoressigsäuremethylesters*, indem er äquivalente Mengen Jodessigsäuremethylester, dargestellt nach Aronstein [2]), und Quecksilberfluorür (erhalten durch mehrmaliges Eindampfen von Mercurocarbonat mit überschüssiger Fluſssäure und Trocknen bei 130°) oder Fluorsilber in einem mit Rückfluſskühler versehenen Platinapparate einen Tag lang im Paraffinbade auf 170° erhitzte. Das Product wurde dann in demselben Apparate destillirt, wobei es zwischen 90° und 160° überging und durch sorgfältige Rectification der *Fluoressigsäuremethylester*, $CH_2Fl-CO_2CH_3$, isolirt. Derselbe bildet eine Flüssigkeit vom Siedepunkt 104,5°, angenehmem ätherischen Geruch und die Augen wenig reizend. Specifisches Gewicht bei 15° = 1,16126, Brechungsindex bei 15° = 1,3684. In Wasser ziemlich löslich. Die Dampfdichte ist normal. Um die freie Fluoressigsäure zu erhalten, wurde der Methyl-

[1]) Belg. Acad. Bull. [3] 31, 675—688. — [2]) JB. f. 1881, 674.

ester, mit dem fünffachen Volumen Wasser bedeckt, mittelst der äquivalenten Menge Barythydrat in der Weise verseift, dafs der Baryt in einzelnen Antheilen zugefügt und vor dem weiteren Eintragen das Verschwinden der alkalischen Reaction abgewartet wurde. Aus der Lösung wurde das *Baryumsalz*, $(CH_2Fl.CO_2)_2Ba$, durch das 10 fache Volumen starken Alkohols gefällt und dann aus Wasser krystallisirt, in dem es in der Wärme leicht, in der Kälte ziemlich löslich ist. Es krystallisirt daraus in ziemlich grofsen Prismen, durch Alkohol gefällt bildet es feine Nadeln. In Aether ist es unlöslich. *Fluoressigsaures Natrium*, $CH_2Fl.CO_2Na$, wurde durch Verseifung des Methylesters mit Aetznatron in prismatischen Krystallen erhalten. Aus dem 20 fachen Gewicht kochenden Alkohols krystallisirt es in seidenglänzenden Büscheln. Durch Destillation desselben mit concentrirter Schwefelsäure wurde die freie *Fluoressigsäure* als ölige, beim Erkalten krystallisirende Flüssigkeit erhalten. Die zerfliefslichen Krystalle ähneln denen der Monochloressigsäure und schmelzen bei 33°, sieden bei 165°. Die Säure greift Glas nicht an, ihre Dämpfe erst bei Rothgluth. Sie brennt mit grüner Flamme. Das *Kaliumsalz* ist sehr leicht löslich und auch in Alkohol viel löslicher als das Natriumsalz. Das *Silbersalz* bildet perlmutterartig glänzende, in heifsem Wasser lösliche Blättchen. Die Salze der Fluoressigsäure sind gegen Wasser viel beständiger, als die der Monochloressigsäure. So bleibt die Lösung des Baryumsalzes, einen Tag lang gekocht, neutral und scheidet kein Fluorbaryum ab. Ebenso verhält sich das Silbersalz. Die trocknen Salze zersetzen sich gegen 150° in Glycolid und Fluormetall. *Fluoracetamid*, $CH_2Fl-CONH_2$, wird durch Uebergiefsen von Methylfluoracetat mit starkem Ammoniak in grofsen prismatischen Krystallen erhalten. Es ist in kaltem Wasser wenig löslich, leichter in heifsem, sehr leicht in Alkohol und Aether. Aus Chloroform krystallisirt es in Nadeln vom Schmelzpunkt 104°. Die Bestimmung des elektrischen Leitungsvermögens der Fluoressigsäure und ihres Natriumsalzes in steigenden Verdünnungen ergab als Wanderungsgeschwindigkeit des Ions CH_2FlCO_2 37,5, woraus für die freie Säure $\mu_\infty = 37,5 + 325 = 362,5$ folgt. Für $C = 100\,k$ ergiebt sich 0,217, welche Zahl (mit Ausnahme der concentrirtesten Lösung: $v = 4\,l$) constant ist, im Gegensatz zur Monochloressigsäure ($100\,k = 0,155$ bis 0,147). Für die Monobromessigsäure ist $C = 0,138$. Das Fluor übertrifft also an acidificirender Wirkung das Chlor noch mehr, als dieses das Brom. Da für Essigsäure $C = 0,0018$ ist, so wird die Constante bei der Ersetzung eines Wasserstoffatoms durch

Fl, Cl oder Br auf das resp. 119-, 86-, 77 fache gesteigert. Dagegen besitzt m-Fluorbenzoësäure kein höheres Leitungsvermögen als m-Chlorbenzoësäure. Für Propionsäure und Glycolsäure ist $C = 0{,}00134$ resp. 0,0152; das Fluor hat demnach in Bezug auf das Leitungsvermögen eine ganz andere Function als CH_3 oder OH, indem hier seine saure Natur zur Geltung kommt und nicht seine Masse wie bei der Esterificirung der o-o-disubstituirten Benzoësäuren [1]). Fluoressigsäure und ihr Methylester sieden nur um 21° resp. 26° niedriger als die entsprechenden Chlorverbindungen, während diese Differenz bei den früher untersuchten Säuren und ihren Estern 34° beträgt; die Vermuthung, dafs der Dampf der Fluoressigsäure Doppelmoleküle enthalte, welche diese Abweichung veranlassen könnten, wurde durch eine Dampfdichtebestimmung bei 138° oder die ebullioskopische Molekulargewichtsbestimmung nicht bestätigt. Das Fluor der Fluoressigsäure läfst sich weder mittelst Aluminiumamalgam noch Natriumamalgam durch Wasserstoff ersetzen, ist also sehr fest gebunden; erst beim Eindampfen mit überschüssigem Aetznatron zur Trockne wird Fluornatrium gebildet.

T. Marie [2]). Sur l'oxydation des acides des graisses. — Man nimmt meistens an, dafs die durch Oxydation von Fettsäuren entstehende Valeriansäure die *gewöhnliche* Säure sei. Dies befindet sich jedoch im Widerspruch mit der normalen Constitution der natürlichen Fettsäuren und der Angabe von Cahours und Demarçay [3]), wonach bei der Einwirkung von überhitztem Wasserdampf auf die rohen, zur Kerzenfabrikation bestimmten Säuren normale Valeriansäure gebildet wird. Marie hat deshalb käufliche Stearinsäure in alkalischer Lösung mit Kaliumpermanganat bei 80° oxydirt und neben höheren, nicht näher charakterisirten Fettsäuren *normale Valeriansäure* erhalten. Sie wurde durch ihren Geruch, ihren Siedepunkt (184 bis 185°) und das Aussehen und die Löslichkeit des Baryumsalzes, sowie die Haltbarkeit der Lösung des letzteren identificirt.

Nach A. Arnaud [4]) findet die Umwandlung der Taririsäure [5]) und der Stearolsäure in Stearinsäure durch sechsstündiges Erhitzen mit 11 Thln. rauchender Jodwasserstoffsäure und etwas rothem Phosphor auf 200 bis 210° im zugeschmolzenen Rohre statt. Das Rohproduct aus Taririsäure schmilzt bei 57°; durch fünfmaliges

---

[1]) V. Meyer und van Loon, Ber. **28**, 839. — [2]) Bull. soc. chim. [3] **15**, 508—510; Chem. Centr. **67**, I, 471. — [3]) JB. f. 1879, 1148. — [4]) Compt. rend. **122**, 1000. — [5]) Arnaud, Compt. rend. **114**, 79.

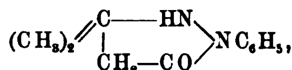
Umkrystallisiren aus kochendem 95 proc. Alkohol wird die Stearinsäure rein erhalten (Schmelzpunkt 69,2°; 100 ccm der Lösung in 90 proc. Alkohol von 16° enthalten 0,317 g Säure).

B. Prentice. Ueber einige Derivate der Dimethylacrylsäure [1]). — Die Säure wurde nach Weinig [2]) dargestellt. 300 g Isovaleriansäure gaben 489 g Bromisovaleriansäureester (78 Proc. der Berechnung), der beim Kochen mit Diäthylanilin 90 Proc. der berechneten Menge an Dimethylsäureester lieferte. Durch Verseifung des letzteren mit alkoholischem Kali wurde die bei 69° schmelzende Dimethacrylsäure erhalten. *α-β-Dibromisovaleriansäureester*, $(CH_3)_2CBr-CHBr-COOC_2H_5$, wird erhalten, indem man unter Kühlung 38 g Brom zu 30 g Dimethacrylsäureester, jedes in 30 ccm Schwefelkohlenstoff, langsam zutropfen läfst. Es entwickelt sich nur wenig Bromwasserstoff. Die Reaction wird im Sonnenlichte vollendet, der Schwefelkohlenstoff im Vacuum verdunstet, der Rückstand fractionirt. Ausbeute 59 g Dibromisovaleriansäureester (= 86 Proc. der Theorie). Der Ester ist eine pfefferminzartig riechende Flüssigkeit vom Siedepunkte 127 bis 128° (30 mm) und der Dichte $d\frac{17}{4} = 1{,}1652$, sehr leicht löslich in den organischen Lösungsmitteln. — Bei der *Chlorirung* des in Tetrachlorkohlenstoff gelösten Dimethylacrylsäureesters entwickelte sich viel Chlorwasserstoff, es gelang nicht, ein bestimmtes Product zu isoliren. — *Chloroxyisovaleriansäure*, $(CH_3)_2C(OH)-CHCl-COOH$, wurde durch Behandlung von Dimethylacrylsäure mit unterchloriger Säure nach dem von Melikoff [3]) für die Darstellung von Chloroxybuttersäure aus Crotonsäure benutzten Verfahren erhalten (21 g lieferten 25 g Chloroxysäure). Die neue Säure hinterbleibt beim Verdunsten ihrer ätherischen Lösung als ein dickes Oel, das im Vacuumexsiccator allmählich fest wird. Sie krystallisirt in undeutlichen farblosen Tafeln und ist in Wasser, Alkohol, Aether und Chloroform sehr leicht löslich. Sie besitzt wahrscheinlich die obige Formel und nicht $(CH_3)_2CCl-CH(OH)-COOH$, weil sie sehr leicht Wasser abspaltet (s. w. unten). Zur Darstellung ihrer leicht zersetzlichen Salze mufs die Säure in der Kälte mit den Carbonaten gesättigt werden. Auch trocken sind die Salze ziemlich unbeständig, weshalb das Krystallwasser meist nicht direct bestimmt werden kann. Das *Calciumsalz*, $(C_5H_8ClO_3)_2Ca\,.\,2H_2O$, krystallisirt aus der sehr concentrirten Lösung in weichen feinen Nadeln. Es kann bei 140° entwässert werden und ist in Wasser

[1]) Ann. Chem. **292**, 272—295. — [2]) Daselbst **280**, 252. — [3]) JB. f. 1886, 1325.

und Alkohol leicht löslich. Die wässrige Lösung giebt keine Fällung mit den Salzen von Sr, Ba, Mg, Zn, Pb, Hg, Ag; letztere Mischung scheidet beim Kochen Chlorsilber ab. Mit Eisenchlorid entsteht eine dunkelrothe Färbung, beim Kochen fällt ein rothbraunes basisches Salz. *Baryumsalz*, $(C_5H_8ClO_3)_2Ba.2H_2O$; weifses, äufserst leicht lösliches Pulver. *Zinksalz*, $(C_5H_8ClO_3)_2Zn$; mikroskopisch feine, sehr leicht lösliche Nadeln. *Cadmiumsalz*, $(C_5H_8ClO_3)_2Cd$ (über Schwefelsäure getrocknet), mikroskopisch feine, zu kugeligen Aggregaten vereinigte Nadeln, sehr leicht löslich. *Kupfersalz*, $(C_5H_8ClO_3)_2Cu$ (über Schwefelsäure getrocknet), grünlichblaue, undeutliche Tafeln. — *Monochlordimethacrylsäure*, $(CH_3)_2C=CCl-COOH$, wird erhalten, indem man (15 g) Chloroxyisovaleriansäure mit (30 ccm) concentrirter Schwefelsäure auf dem Wasserbade erwärmt, bis ein Tropfen, in kaltes Wasser gegossen, erstarrt (zwei bis drei Minuten), dann schnell abkühlt und in (100 ccm) eiskaltes Wasser eingiefst. Die ausgeschiedene Säure wird durch Kochen mit Wasser und Thierkohle entfärbt. Sie krystallisirt aus heifsem Wasser in dünnen, weifsen Nadeln vom Schmelzpunkte 85 bis 86°, löst sich leicht in Alkohol, Aether und heifsem Wasser, schwer in kaltem. Die Salze können durch Kochen mit Wasser und Carbonaten dargestellt werden. *Calciumsalz*, $(C_5H_6ClO_2)_2Ca.4H_2O$; grofse, schön ausgebildete rhomboëdrische Prismen (?), leicht löslich in Wasser. *Strontiumsalz*, $(C_5H_6ClO_2)_2Sr.4H_2O$; dünne Nädelchen oder Tafeln, noch leichter löslich. Das *Baryumsalz* ist noch leichter löslich und scheidet sich erst aus der syrupdicken Lösung undeutlich krystallisirt aus. *Magnesiumsalz*, $(C_5H_6ClO_2)_2Mg.3^1/_2H_2O$, unregelmäfsige, mikroskopische Nadeln, sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol. Auch das *Cadmiumsalz* — undeutliche Tafeln — ist leicht löslich. *Silbersalz*, $C_5H_6ClO_2Ag$, krystallisirt aus der heifsen, mit Silbernitrat vermischten Lösung des Calciumsalzes beim Erkalten in langen, dünnen Nadeln aus und kann mit geringer Zersetzung aus heifsem Wasser umkrystallisirt werden. *Bleisalz*, $(C_5H_6ClO_2)Pb.2H_2O$, aus dünnen Nädelchen bestehender Niederschlag, schwer löslich in kaltem Wasser, unlöslich in Alkohol. — *ββ-Dimethylglycidsäure* $(CH_3)_2C\overset{O}{—}CH-COOH$, entsteht aus Chloroxyisovaleriansäure durch Kochen mit alkoholischer Kalilösung und wird nach dem Ansäuern mit Aether ausgeschüttelt. Sie bildet, über Schwefelsäure getrocknet, einen dicken, eigenthümlich riechenden Syrup, leicht löslich in Wasser, Alkohol und Aether. Das *Kaliumsalz*, $C_5H_7O_3K.^1/_2H_2O$, wird aus seiner Lösung in heifsem, absolutem Alkohol

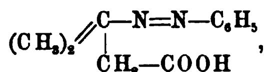
durch absoluten Aether in farblosen, sehr zerfliefslichen Tafeln gefällt. Das Krystallwasser läfst sich wegen der Zersetzlichkeit des Salzes nicht bestimmen. Seine neutrale Lösung giebt keine Fällung mit Salzen des Ca, Sr, Ba, Cu, Pb. Mit Silbernitrat fällt das *Silbersalz*, $C_5H_7O_3Ag$, als weifses, krystallinisches Pulver, durch Umkrystallisiren aus heifsem Wasser in Täfelchen zu erhalten. Ziemlich leicht auch in kaltem Wasser löslich, in Alkohol unlöslich. — *Dimethacrylsäure* und *Phenylhydrazin*. Die Einwirkung von Phenylhydrazin auf ungesättigte Säuren ist zuerst von Knorr und Duden[1]), später von Rothenburg[2]) und Lederer[3]) untersucht worden. Erhitzt man nach der Vorschrift der Ersteren (10 g) Dimethylacrylsäure mit einem kleinen Ueberschufs von Phenylhydrazin (12 g) unter allmählicher Steigerung der Temperatur von 115 auf 125°, zuletzt noch auf 165 bis 175°, bis ein Tropfen beim Reiben erstarrt, so wird rohes *1-Phenyl-3-dimethyl-5-pyrazolidon*, $C_{11}H_{14}N_2O$, als gelbe bis braune Masse erhalten, welche aus Aether, dann mehrmals aus kochendem Petroläther umkrystallisirt, sternförmige Gruppen farbloser Nadeln bildet. Ausbeute 61 Proc. der berechneten. Der Körper schmilzt bei 74,5 bis 75°, löst sich leicht in den organischen Lösungsmitteln, etwas schwerer nur in siedendem Petroläther. Das Verhalten der Verbindung gegen kochende Alkalien (es wird weder Phenylhydrazin, noch Anilin, noch Ammoniak frei) und gegen concentrirte Schwefelsäure und Eisenchlorid oder Kaliumbichromat (keine Farbenreaction) beweist, dafs sie kein Hydrazid ist. Sie löst sich in starker Salzsäure, fällt aber beim Verdünnen wieder aus; dagegen kann durch Einleiten von Salzsäuregas in die kalte, ätherische Lösung das *salzsaure Salz*, $C_{11}H_{14}N_2O.HCl$, in mikroskopischen, dünnen Nädelchen erhalten werden. Fehling'sche Lösung wird erst bei längerem Kochen reducirt, ebenso ammoniakalische Silberlösung unter Bildung eines Silberspiegels. Mit Natrium und Alkohol reducirt, giebt die Verbindung die für Pyrazolin charakteristische Rothfärbung[4]). Diese Eigenschaften sind die eines Pyrazolidons. Von den beiden hierfür möglichen Formeln entscheiden die weiteren Umwandlungen zu Gunsten von



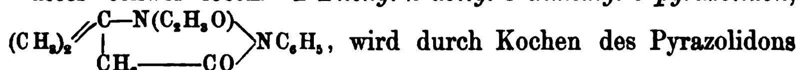
insbesondere die Umwandlung in *Phenylazoisovaleriansäure*,

---

[1]) Ber. 26, 759; 26, 103. — [2]) Ber. 26, 2972. — [3]) J. pr. Chem. [2] 45, 88. — [4]) Knorr und Duden, a. a. O.



durch Kochen mit Barytwasser. Als Nebenproduct wird nach der Fällung des überschüssigen Baryts durch Kohlensäure, durch Ausschütteln mit Aether eine ölige, später erstarrende Substanz erhalten, die ein Salz des Pyrazolidons mit Phenylazoisovaleriansäure zu sein scheint und durch kochende Essigsäure in seine Componenten zerlegt wird. Das Hauptproduct ist die genannte Azosäure (5,2 g aus 10 g Pyrazolidon), welche aus der Barytlösung durch Säuren in grofsen, tafelförmigen Prismen vom Schmelzpunkt 57,5 bis 58° ausgeschieden wird. Einmal abgeschieden, löst sie sich in heifsem Wasser nur schwer, sehr leicht dagegen in den organischen Solventien. Eigenthümlich ist, dafs sich der Stickstoffgehalt der Säure durch Glühen mit Kalium nicht nachweisen läfst. Das *Silbersalz*, $C_{11}H_{13}N_2O_2Ag$, bildet, aus der Barytsalzlösung durch Silbernitrat gefällt, einen gelblichen Niederschlag aus heifsem Wasser krystallisirt Nadeln, die sich in kaltem Wasser schwer lösen. *1-Phenyl-2-acetyl-3-dimethyl-5-pyrazolidon*,



wird durch Kochen des Pyrazolidons mit Essigsäureanhydrid erhalten und krystallisirt aus Eisessig in grofsen, sechsseitigen Prismen mit zugeschärften Spitzen. Es schmilzt bei 104,5 bis 105°, löst sich in Aether und heifsem Wasser, schwer in kaltem und in Petroläther. *1-Phenyl-2-nitroso-3-dimethyl-5-pyrazolidon*, $C_{11}H_{13}N_3O_2$, wird als gelber Niederschlag erhalten auf Zusatz von Natriumnitrit zu einer auf 0° abgekühlten Lösung des Pyrazolidons (alles in berechneter Menge). Es giebt die Liebermann'sche Reaction und ist in Alkohol, Aether u. s. w. leicht löslich, zersetzt sich aber langsam beim Aufbewahren. *1-Phenyl-2-methyl-3-dimethyl-5-pyrazolidon* wurde als dickes Oel erhalten durch Erhitzen des Pyrazolidons mit Jodmethyl auf 100°, Verreiben des Röhreninhaltes mit überschüssiger, schwefliger Säure, Alkalisiren und Ausschütteln mit Chloroform. Durch Einleiten von Salzsäure in seine ätherische Lösung fällt das *salzsaure Salz* als gummiartige Masse, aus deren Lösung in concentrirter Salzsäure kleine, rosettenartige Nadeln, $C_{12}H_{16}N_2O.HCl$, auskrystallisiren.

W. A. Dyes. Ueber Reindarstellung der Gährungsmilchsäure mit einleitenden Versuchen über Destillationen im Vacuum der Quecksilberluftpumpe [1]). — Referat über des Verfassers Dissertation

[1]) Chem. Centr. 67, I, 742—743.

1895. Der Inhalt der in Gemeinschaft mit F. Krafft ausgeführten Untersuchung ist bereits an dem unten angeführten Orte mitgetheilt[1]) und wird hieraus in den Jahresbericht übergehen.

Berthelot und G. André theilten eine Untersuchung über die Flüchtigkeit der Lävulinsäure mit[2]). — Lävulinsäure verliert, neben Entwässerungsmitteln aufbewahrt, dauernd an Gewicht und zwar schneller über Schwefelsäure als über Kalk, sowie viel schneller im Vacuum als beim gewöhnlichen Druck. Der Gewichtsverlust ist ungefähr der Zeit proportional. 100 Thle. Lävulinsäure hinterließen

nach	im Vacuum		bei gewöhnlichem Druck	
Tagen	über Schwefels.	über Kalk	über Schwefels.	über Kalk
2	98,65	99,11	99,63	99,75
27	78,94	83,04	98,1	98,0
59	45,05	63,79	97,4	96,8

Der Rückstand ist krystallisirt, aber scheinbar theilweise verflüssigt; er enthält weniger Kohlenstoff (im Minimum 50,10 Proc.) und mehr Wasserstoff (im Maximum 7,09 Proc.), als der Formel $C_5H_8O_3$ entspricht (51,72 C und 6,89 H). Die Schlüsse, welche hieraus gezogen werden, nämlich daſs der Rückstand eine wasserhaltige Säure oder vielmehr ein Gemisch von Lävulinsäure und einer Dioxyvaleriansäure, $C_5H_{10}O_4$, sei, erscheinen dem Referenten sehr gewagt, da der Wasserstoffgehalt den üblichen Analysenfehler nicht wesentlich übersteigt.

M. Conrad. Ueber halogensubstituirte Acetessigester[3]). — Die widerspruchsvollen Angaben über die Stellung der Halogenatome in den substituirten Acetessigestern haben Conrad veranlaſst, den Gegenstand neu zu untersuchen und es ist ihm die Aufklärung der Widersprüche geglückt. Ob man α- oder γ-substituirte Ester erhält, hängt lediglich von den Bedingungen der Darstellung ab. Wird, nach Conrad und L. Schmidt, Acetessigester, mit 1 bis 2 Vol. Schwefelkohlenstoff verdünnt, bei Zimmertemperatur tropfenweise mit der berechneten Menge Brom versetzt, wobei Erwärmung durch Kühlen mit Wasser vermieden wird, dann *nach etwa 12 Stunden* das Gemisch in kaltes Wasser gegossen, das abgeschiedene hellgelbe Oel mit Wasser wiederholt geschüttelt, vom Schwefelkohlenstoff durch gelindes Erwärmen, vom Wasser durch Natriumsulfat befreit, so stellt dieses fast reinen *γ-Bromacetessigester* dar; denn es giebt beim Schütteln mit

[1]) Ber. 28, 2583—2589 u. 2589—2597. — [2]) Compt. rend. 123, 341. — [3]) Ber. 29, 1042—1048.

Wasser und fein gepulvertem Thioharnstoff eine saure Lösung, die, von 5 bis 10 Proc. unverändertem (oder höher bromirtem?) Ester durch Schütteln mit Aether befreit, mit Ammoniak fast die berechnete Menge *μ-Amidothiazylessigester* [1]) vom Schmelzpunkt 94° [2]) ergiebt. Wird dagegen das Bromirungsgemisch unmittelbar mit Wasser gewaschen, so wird ein Gemenge von *α*- und *γ*-Bromacetessigester erhalten, wie die Condensation mit Thioharnstoff ergiebt, und zwar um so mehr *α*-Verbindung, je gröfser die Menge des Lösungsmittels und je niedriger die Temperatur bei der Bromirung war. Steude (a. a. O.) hat wohl den Bromester nicht unmittelbar nach seiner Bereitung verwandt und deshalb nur *μ*-Amidothiazylessigester erhalten. Nef [3]) hatte ein Gemisch von *α*- und *γ*-Ester. Das Wesentliche bei der Darstellung des *γ*-Bromacetessigesters (Duisberg's Ester) ist also, dafs das Bromirungsproduct längere Zeit mit Bromwasserstoffsäure zusammen bleibt. Reiner *α-Bromacetessigester* wird erhalten, wenn Acetessigester mit dem doppelten Volumen Wasser und Eisbröckchen versetzt und während des Eintropfens der berechneten Menge Brom unter 0° abgekühlt, dann sofort mit Wasser gewaschen und weiter verarbeitet wird. Der so dargestellte Ester gab mit Thioharnstoff ausschliefslich *μ-Amidomethylthiazolcarbonsäureester* vom Schmelzpunkt 175° in fast berechneter Menge [4]). Reiner *α*-Bromacetessigester spaltet nach mehreren Wochen etwas Bromwasserstoff ab und geht in die *γ*-Verbindung über [5]). Dagegen findet diese Umwandlung nicht bei der Destillation des *α*-Esters statt, wie Curtin [6]) anzunehmen scheint. Der *α*-Bromester giebt mit Natriumäthylat keine Spur Succinylbernsteinsäureester. Schönbrodt's [7]) aus Kupferacetessigester und Brom dargestellter Ester (wesentlich der *α*-Bromester), der Succinylbernsteinsäureester lieferte, mufs daher etwas *γ*-Ester enthalten haben. — Anders verhält sich der *α*-Chloracetessigester. Chlorwasserstoffhaltiger *α-Chloracetessigester*, nach Allihn dargestellt, gab selbst nach sechs Monaten mit Thioharnstoff nur Amidothiazolcarbonsäureester, enthielt demnach keinen *γ*-Ester. Die Angaben von Genvresse [8]) und Haller und Held [9]) über *α*- und *γ*-Cyanacetessigester aus Chloracetessigester dürften daher so erklärt werden, dafs erst der *α*-Cyanacetessigester, vielleicht in

---

[1]) Vergl. Hantzsch, JB. f. 1892; Ber. 25, 728; Ann. Chem. 278, 61. — [2]) Steude, JB. f. 1891; Ann. Chem. 261, 27. — [3]) Ann. Chem. 266, 52; vergl. auch Curtin, Amer. Chem. J. 17, 440. — [4]) Vergl. Hantzsch, a. a. O. — [5]) Hantzsch, Ber. 27, 355, 3168. — [6]) A. a. O. — [7]) JB. f. 1890, 1426. — [8]) JB. f. 1891, 1658. — [9]) JB. f. 1892; Compt. rend. 114, 452; vergl. JB. f. 1891, 1657.

Gegenwart von Blausäure, sich in γ-Cyanacetessigester umwandelt. Durch Sättigen von α-Bromacetessigester mit Chlor bei gewöhnlicher Temperatur wird *αα-Chlorbromacetessigester* als ein in reinem Zustande farbloses Oel erhalten, das mit Ammoniak *Chlorbromacetamid* (Schmelzpunkt 117°) liefert. *αα-Dibromacetessigester*, durch weitere Bromirung des α-Bromesters gewonnen[1]), giebt mit Ammoniak *Dibromacetamid* vom Schmelzpunkt 156°, wodurch seine Constitution ebenfalls bewiesen wird. Durch Condensation desselben Esters mit 2 Mol. Thioharnstoff wird μ-Amidomethylthiazolcarbonsäureester erhalten, so dafs 1 Mol. Thioharnstoff zur Reduction in Monobromester dient. — Läfst man nach Conrad und Kreichgauer in *Methylacetessigsäuremethylester*[2]) die berechnete Menge Brom tropfen und schüttelt das Product nach etwa 12 Stunden mit Wasser, so gewinnt man reinen *γ-Brommethylacetessigsäuremethylester* als farbloses, thränenreizendes Oel, das sich bei mehrstündigem Erwärmen auf dem Wasserbade gröfstentheils in *Tetrinsäure* umwandelt. Schüttelt man den Ester (20,9 g) mit Thioharnstoff (9 g) und Wasser (100 g) und versetzt die filtrirte Lösung mit Ammoniak, so scheidet sich *μ-Amidothiazylpropionsäureester*, $NH_2-C\genfrac{}{}{0pt}{}{\diagup S-CH}{\diagdown N=C-CH(CH_3)-COOCH_3}$, aus, welcher aus Methylalkohol in farblosen Prismen vom Schmelzpunkt 130° krystallisirt. Verfährt man dagegen bei der Bromirung des Methylacetessigsäuremethylesters so, wie bei der Darstellung von α-Bromacetessigester, so wird auch hier *α-Brommethylacetessigsäuremethylester* erhalten, welcher mit Thioharnstoff nicht reagirt und beim Erhitzen auf dem Wasserbade nur wenig Tetrinsäure giebt. Bei längerem Stehen des Esters im Licht scheiden sich aber Krystalle dieser Säure aus (Schmelzpunkt 189°) und das übrige Oel giebt nun mit Thioharnstoff ziemlich viel Amidothiazylpropionsäureester. Der α-Ester verwandelt sich allmählich in den γ-Ester (nach acht Wochen etwa zur Hälfte).

E. Hjelt. Ueber einige alkylsubstituirte Valerolactone[3]). — Hjelt hat, um den *Einflufs der Alkyle auf die Lactonbildung* bei verschiedenen Substitutionsstellungen zu ermitteln, einige α-Alkylvalerolactone dargestellt und ihre Bildungsgeschwindigkeit aus den entsprechenden Oxysäuren untersucht. Die Lactone wurden, analog der Bildung von Valerolacton aus Allylessigsäure, aus alkylirten Allylessigsäuren dargestellt, zu deren Bereitung alkylirte Allyl-

[1]) Vergl. Epprecht, Ann. Chem. 278, 84. — [2]) Vergl. Roubleff, JB. f. 1890, 947. — [3]) Ber. 29, 1855—1859.

malonsäuren dienten. Die Darstellung der Ester dieser Säuren geschah in gewohnter Weise, d. h. durch Behandlung von Allylmalonsäureester mit dem betreffenden Alkylbromid oder -jodid und Natriumäthylat. *Aethylallylmalonsäureester* siedet bei 233°. Zur vollständigen Verseifung mufste er mit dem Dreifachen der berechneten Menge concentrirter Kalilauge und etwas Alkohol längere Zeit auf dem Wasserbade erwärmt werden. Die durch Salzsäure abgeschiedene und in Aether aufgenommene *Aethylallylmalonsäure*, $C_8H_{12}O_4$, krystallisirt aus Benzol in grofsen klaren Krystallen vom Schmelzpunkt 107 bis 108°. Bei 150° zerfällt sie in Kohlensäure und *Aethylallylessigsäure*, $C_7H_{12}O_2$, welche nach Allylessigsäure und Buttersäure riecht und bei 208° siedet. *Propylallylmalonsäureester* siedet bei 240 bis 241°. Die *Propylallylmalonsäure*, $C_9H_{14}O_4$, krystallisirt aus Aether und Benzol in mikroskopischen Nadeln vom Schmelzpunkt 115° und zerfällt beim Erhitzen in Kohlensäure und *Propylallylessigsäure*, $C_8H_{14}O_2$, die bei 218 bis 221° destillirt. Das elektrische Leitungsvermögen der Propylallylmalonsäure ergab $K = 0,93$. *Isopropylallylmalonsäureester* siedete zwischen 232 und 238°; die freie *Isopropylallylmalonsäure*, $C_9H_{14}O_4$, ist der normalen Säure sehr ähnlich, schmilzt aber etwas niedriger (112,5°; einmal bei nur 107,5°), $K = 1,46$. *Isopropylallylessigsäure*, $C_8H_{14}O_2$, bildet eine sauer und ranzig riechende Flüssigkeit vom Siedepunkt 217°. Zur Ueberführung der einbasischen ungesättigten Säuren in Lactone werden sie nach Fittig's Vorschrift mit der fünffachen Menge verdünnter Schwefelsäure (1 : 1) 15 Minuten gekocht, dann Wasser zugesetzt, nochmals kurze Zeit gekocht, mit Aether extrahirt, die Aetherlösung mit Soda geschüttelt, verdunstet, der Rückstand mit geglühter Pottasche entwässert und destillirt. *Aethylvalerolacton*, $CH_3 . \overline{CH . CH_2 . CH(C_2H_5) . CO . O}$, siedet bei 216°, *Propylvalerolacton*, $CH_3 . \overline{CH . CH_2 . CH(C_3H_7)CO . O}$, bei 233°, *Isopropylvalerolacton*, $CH_3-\overline{CH-CH_2 . CH[CH(CH_3)_2]CO . O}$, bei 224°. Die Versuche über die Bildungsgeschwindigkeit der gesammten Lactone aus den neutralen Kalilösungen der zugehörigen Oxysäuren durch Einwirkung von Salzsäure wurden in der Hauptsache wie die früheren Bestimmungen [1]) ausgeführt, jedoch als Versuchstemperatur 79° gewählt und deshalb zum Vergleich die (damals bei 100° bestimmte) Bildungsgeschwindigkeit des Valerolactons nochmals bestimmt. Bezüglich der Einzelbestimmungen auf das Original verweisend, sei hier nur das

[1]) Hjelt, JB. f. 1891; Ber. 24, 1236.

Endresultat, d. h. die Gröfse $Ac = \frac{x}{t.(A-x)}$ [1]) angeführt. Diese betrug bei

γ-Oxyvaleriansäure	0,0027	Propyl-γ-oxyvaleriansäure . .	0,0104
Aethyl-γ-Oxyvaleriansäure .	0,0104	Isopropyl-γ-oxyvaleriansäure .	0,0085

Die Alkyle wirken also beschleunigend auf die Reaction, und zwar alle drei ungefähr in gleichem Grade.

E. Hjelt [2]). Ueber zwei stereo-isomere Methylcarbocaprolactonsäuren. — Diese wurden aus den von Hjelt [3]) beschriebenen isomeren *Allylmethylbernsteinsäuren* nach der Fittig'schen [4]) Methode erhalten, und zwar aus beiden Säuren dieselben. Aus der ätherischen Lösung krystallisirte zuerst die bei 140 bis 141° schmelzende *Paramethylcarbocaprolactonsäure*, $C_8H_{12}O_4$, die in Wasser nicht leicht löslich ist und daraus in wohlausgebildeten Prismen krystallisirt, später die in Wasser sehr leicht lösliche und schwer zu reinigende *Mesocarbocaprolactonsäure* von dem inconstanten Schmelzpunkt 60 bis 68°. Beide Säuren gaben, mit überschüssigem Baryt gekocht, Salze zweibasischer Säuren, $C_8H_{12}O_5Ba$.

O. Behrend [5]). Constitutionsbeziehungen zwischen Ricinölsäure- und Oelsäurederivaten. — Behrend hatte [6]) bei dem Versuche, die aus Ketooxystearinsäure (aus Ricinölsäure), $CH_3(CH_2)_5CH(OH)$ $CH_2-CH_2-CO-(CH_2)_7COOH$, dargestellte *Ketochlorstearinsäure*, CH_3 $(CH_2)_5CHClCH_2-CH_2-CO-(CH_2)_7COOH$, zu einer chlorfreien Säure zu reduciren, bei Anwendung von Natriumamalgam in Folge von Salzsäureabspaltung eine ungesättigte Ketoölsäure, bei Anwendung von Eisessig und Zinkstaub dagegen Stearolsäure erhalten, indem gleichzeitig aus der CH_2-CO-Gruppe Wasser austritt. Die *Ketobromstearinsäure*, $CH_3-(CH_2)_5CHBr-CH_2-CH_2-CO$ $(CH_2)_7COOH$, welche analog der Chlorsäure durch Einleiten von Bromwasserstoffgas in die eisessigsaure Lösung der Ketooxystearinsäure gewonnen wird, und kleine, bei 55° schmelzende Nadeln bildet, die sich ziemlich leicht in Alkohol und Eisessig, sehr leicht in Aether und Benzol lösen, erschien für den beabsichtigten Zweck noch weniger brauchbar, weil sie sich schon bei öfterem Umkrystallisiren aus Eisessig oder Alkohol in die Ketooxysäure zurückverwandelt unter Abspaltung von Bromwasserstoff. Dagegen

---

[1]) Vergl. Henry, JB. f. 1892; Zeitschr. physik. Chem. 10, 96. — [2]) Ber. 29, 1860—1861. — [3]) JB. f. 1892; Ber. 25, 448. — [4]) Siehe den vorangehenden Artikel. — [5]) Ber. 29, 806—809. — [6]) Ber. 28, 2248.

kann man von der Ketochlorstearinsäure zur *Stearinsäure* kommen durch Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure auf 180°, wodurch der schon von Claus und Hasenkamp [1]) aufgefundene Zusammenhang von Ricinölsäure und Stearinsäure bestätigt wird. Andererseits wurde durch längeres Erwärmen der Ketochlorstearinsäure in alkoholischer Lösung mit Zink und Salzsäure auf 80 bis 90° ein chlorfreier Körper erhalten, der ein Gemisch von Säure und Ester war. Durch Verseifen und Umkrystallisiren wurde so eine *Ketostearinsäure*, $CH_3(CH_2)_8CO(CH_2)_7COOH$, in Blättchen vom Schmelzpunkt 83°, also verschieden von Baruch's [2]) Säure (Schmelzpunkt 76°) erhalten. Die Constitution derselben ergiebt sich aus der Spaltung, welche das mittelst Hydroxylamin dargestellte Oxim nach der Umwandlung durch Stehen dieser Lösung in 6 Thln. concentrirter Schwefelsäure (nach Beckmann) erleidet. Das Umwandlungsproduct, $C_{18}H_{35}NO_3$, schmolz bei 75 bis 85°, was dafür spricht, dafs es ein Gemisch zweier Stereoisomeren ist. Durch Erhitzen mit Salzsäure auf 180° wurde daraus erhalten: 1. *Dekansäure*, $CH_3(CH_2)_8COOH$, vom Schmelzpunkt 31°; 2. *Amidooctansäure*, $NH_2(CH_2)_7COOH$; 3. *Nonylamin*, $CH_3(CH_2)_3NH_2$; 4. *Azelaïnsäure*, $COOH(CH_2)_7COOH$.

A. Spieckermann. Ueber die Constitution der Behenoxyl- und Stearoxylsäure [3]). — Die frühere [4]) Mittheilung über *Behenoxylsäure* wird durch folgende Angaben ergänzt. Der Schmelzpunkt der Säure ist bei fortgesetzter Reinigung auf 95° gestiegen. Die hellgelben Lösungen entfärben sich im directen Sonnenlicht unter Bildung eines sehr leicht löslichen, niedrig schmelzenden Körpers. Es gelingt nicht, die Diketoximbehensäure einer glatten Beckmann'schen Umlagerung zu unterwerfen, wohl aber die *Ketoketoximbehensäure*, für deren Darstellung es praktisch ist, die Verhältnisse so zu wählen, dafs etwas unveränderte Diketosäure verbleibt, die sich dann durch Krystallisiren aus Benzol leicht entfernen läfst. Zur absolut ätherischen Lösung von 1 Mol. der so dargestellten, bei 85 bis 86° schmelzenden Oximsäure bringt man unter guter Kühlung 3 Mol. Phosphorpentachlorid in kleinen Antheilen, giefst die Lösung in kaltes Wasser, wäscht bis zum Aufhören der sauren Reaction und läfst einige Stunden stehen, wobei sich das Umlagerungsproduct, die *Pelargylamidobrassylsäure*, $CH_3(CH_2)_7CO.NH.CO.(CH_2)_{11}COOH$, ausscheidet. Sie schmilzt bei 116°, ist in Aether wenig, in Ligroin und Wasser nicht, in

---

[1]) JB. f. 1876, 579. — [2]) Ber. 27, 172. — [3]) Ber. 29, 810—813. — [4]) Ber. 28, 276.

heifsem Alkohol leicht, in kaltem wenig löslich. Durch Erhitzen mit 10 Thln. Salzsäure ($d = 1,19$) auf 150° tritt Spaltung ein in *Pelargonsäure*, *Brassylsäure* und Ammoniak, eine Amidosäure wird nicht gebildet. Hieraus ergeben sich die Formeln: *Ketoketoximbehensäure*, $CH_3(CH_2)_7C(NOH)CO(CH_2)_{11}COOH$, oder $CH_3(CH_2)_7CO.C(NOH)(CH_2)_{11}COOH$, und *Behenoxylsäure*, $CH_3(CH_2)_7CO.CO.(CH_2)_{11}CO_2H$. — Auch aus der Stearoxylsäure läfst sich in derselben Weise eine *Ketoketoximstearinsäure*, $C_{18}H_{33}NO_4 = CH_3(CH_2)_7C(NOH)CO(CH_2)_7COOH$ oder $CH_3(CH_2)_7COC(NOH)(CH_2)_7COOH$, vom Schmelzpunkt 76 bis 81°, darstellen. Beim Behandeln mit Phosphorpentachlorid lagert sie sich um in *Pelargylamidoazelaïnsäure*, $CH_3(CH_2)_7CO–NH–CO–(CH_2)_7COOH$, welche durch Salzsäure in Pelargonsäure, Azelaïnsäure und Ammoniak gespalten wird. Daraus ergeben sich die obigen Constitutionsformeln, sowie für *Stearoxylsäure* die Formel $CH_3(CH_2)_7COCO(CH_2)_7CO_2H$.

A. Reifsert. Ueber die Einwirkung von o- und p-Nitrobenzylchlorid auf Natriummalonsäureester und einige analoge Verbindungen [1]. — Lellmann und Schleich [2]) erhielten bei Einwirkung gleicher Moleküle o-Nitrobenzylchlorid und Natriummalonsäureester auf einander statt des erwarteten o-Nitrobenzylmalonsäureesters Di-o-nitrobenzylmalonsäureester neben unverändertem Malonsäureester. Durch Anwendung von 2 Mol. Natriummalonsäureester auf 1 Mol. α-Nitrobenzylchlorid kann ein Product erhalten werden, das zu $^3/_5$ aus dem Mono-, zu $^2/_5$ aus Di-o-nitrobenzylmalonsäureester besteht. Man läfst das Nitrobenzylchlorid (17,15 g) in 10proc. alkoholischer Lösung allmählich unter Schütteln und Kühlen zu der mit 32 g Malonsäureester vermischten Lösung von 4,6 g Natrium in 100 ccm Alkohol fliefsen, neutralisirt die gelbrothe, trübe Mischung genau mit Salzsäure, wobei sie farblos wird, vertreibt den Alkohol und unveränderten Malonsäureester durch Wasserdampf, nimmt das rückständige rothe Oel in Aether auf und löst den Aetherrückstand im gleichen Volumen absoluten Alkohols. Aus dieser Lösung krystallisirt der Di-Ester aus (8 g); der rückständige flüssige *Mono-o-nitromalonsäureester*, $C_6H_4(NO_2)CH_2–CH(COOC_2H_5)_2$ (18 g), enthält noch etwa 2 g Di-Ester. Rein wird er aus der o-Nitrobenzylmalonsäure (s. w. unten) durch Alkohol und Salzäure erhalten und stellt ein dickflüssiges, hellröthliches Oel dar, das auch unter vermindertem Druck nicht unzersetzt destillirt. Durch Alkalien wird er leicht verseift, von Säuren dagegen schwer angegriffen. Erhitzt man ihn mit 5 Thln. 25 proc.

[1]) Ber. 29, 633—638. — [2]) JB. f. 1877, 1964.

Salzsäure zwei bis drei Stunden auf 140 bis 150°, so entsteht neben anderen dunkel gefärbten Producten *o-Nitrohydrozimmtsäure* (Schmelzpunkt 115°). — Aus gleichen Molekülen p-Nitrobenzylchlorid und Natriummalonsäureester erhielten Lellmann und Schleich neben Di-p-nitrobenzylmalonsäureester eine kleine Menge Mono-Ester. Durch Steigerung der Menge des Malonsäureesters kann man auch hier die Ausbeute an Mono-Ester erhöhen, aber lange nicht in dem Maſse, wie in der o-Reihe. Der *p-Nitrobenzylmalonsäureester* bildet farblose, glänzende Prismen vom Schmelzpunkt 63°. *o-p-Dinitrodibenzylmalonsäureester*, $[C_6H_4(NO_2)CH_2]_2C(COOC_2H_5)_2$, wird quantitativ erhalten, indem man gleiche Moleküle p-Nitrobenzylmalonsäureester, Natriumäthylat und o-Nitrobenzylchlorid in alkoholischer Lösung kurze Zeit mit einander kocht. Man setzt Wasser zu und krystallisirt den Niederschlag aus absolutem Alkohol um. Der Ester bildet weiſse Nädelchen, die bei 103,5° schmelzen und sich leicht in den gewöhnlichen Lösungsmitteln, schwer in Ligroin und Wasser lösen. Mit 5 Thln. Salzsäure ($D = 1{,}19$) auf 180° erhitzt, liefert er die *o-p-Dinitrodibenzylessigsäure*, $[C_6H_4(NO_2)CH_2]_2CH.COOH$, welche durch Lösen in Ammoniak, Fällen mit Säuren, Kochen derselben mit Wasser, Calciumcarbonat und Thierkohle, abermalige Fällung aus der Lösung des Kalksalzes, endlich Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol gereinigt, weiche, schwach glänzende Kryställchen vom Schmelzpunkt 161° darstellt. Die früher [1]) unter demselben Namen beschriebene Säure ist trotz ihres abweichenden Schmelzpunktes (131°) mit der vorbeschriebenen in allen übrigen Eigenschaften identisch. — Mit *Natriumacetessigester* (1 Mol.) reagirt o-Nitrobenzylchlorid (1 Mol.) ebenfalls wesentlich unter Bildung von *Di-o-nitrobenzylacetessigester*, $[C_6H_4(NO_2)CH_2]_2C(COCH_3)COOC_2H_5$. Er krystallisirt aus Alkohol in weichen Nädelchen vom Schmelzpunkt 103°, leicht löslich in den gebräuchlichen Medien, schwer in Ligroin. — 2 Mol. *Natriumcyanessigester* reagiren mit 1 Mol. o-Nitrobenzylchlorid unter Bildung eines flüssigen Mono-Esters und eines aus warmem Alkohol krystallisirenden und dadurch vom Mono-Ester trennbaren *Di-o-nitrobenzylcyanessigesters*, $[C_6H_4(NO_2)CH_2]_2C(CN)COOC_2H_5$. Prismatische Krystalle vom Schmelzpunkt 81° und ähnlicher Löslichkeit wie der vorangehende. — Aus *Methenyltricarbonsäureester* und je 1 Mol. Natriumäthylat und o-Nitrobenzylchlorid bildet sich ebenfalls wesentlich Di-o-nitrobenzylmalonsäureester neben einem flüssigen Ester (wahrscheinlich

[1]) Ber. 27, 2250.

dem Mono-Ester). Es tritt also bei dieser Reaction Abspaltung einer Carboxäthylgruppe ein.

K. Auwers. Studien in der Gruppe der Bernsteinsäuren und Glutarsäuren [1]. — Die in Gemeinschaft mit mehreren Fachgenossen (die neuen Bestimmungen der elektrischen Leitfähigkeit rühren von Pfaff her) ausgeführte Arbeit zerfällt in eine Reihe gröſserer Abschnitte. — I. *Ueber die aliphatischen Dicarbonsäuren der Formel* $C_7H_{12}O_4$ [2]. Die 24 structur- und stereoisomeren Formen der Säure $C_7H_{12}O_4$, welche nach den gegenwärtigen theoretischen Ansichten denkbar sind [3], werden aufgezählt und die vorhandenen Angaben über die bekannten 20 Isomeren unter genauem Nachweis der Literatur zusammengestellt. Die wichtigsten Merkmale enthält die folgende Tabelle.

Name	Schmelzpunkt	Leitungsconstante K	Schmelzpunkt des Anhydrids
1. n-Butylmalonsäure	101,5°	0,103	—
2. i-Butylmalonsäure	107°	0,090	—
3. sec. Butylmalonsäure	76°	—	—
4. tert. Butylmalonsäure		unbekannt	
5. Methyl-n-propylmalonsäure . . .	106 bis 107°	—	—
6. Methyl-i-propylmalonsäure . . .	etwa 124°	—	—
7. Diäthylmalonsäure	125°	0,74	—
8. n-Propylbernsteinsäure	92°	0,0088	—
9. i-Propylbernsteinsäure	114°	0,0075	flüssig
10. Asymm. Methyläthylbernsteinsäure	siehe weiter unten		
11. h-symm. Methyläthylbernsteinsäure	179 bis 180°	0,0207	} flüssig
12. n-symm. Methyläthylbernsteinsäure	89°? 85°? 98°? [4]	0,0201? 0,0098?	
13. Trimethylbernsteinsäure	151 bis 152° [5]	0,0304	38 bis 39°
14. α-Aethylglutarsäure	60,5°	0,005852	flüssig
15. β-Aethylglutarsäure	66 bis 67°	—	—
16. asymm. α, α-Dimethylglutarsäure	83,5 bis 85°	—	38,5°
17. β, β-Dimethylglutarsäure	100 bis 101°	0,02103 (Mittel)	124°
18. h-symm.-α, α_1-Dimethylglutarsäure	140 bis 141°	0,00593	} 94 bis 95°
19. n-symm.-α, α_1-Dimethylglutarsäure	127 bis 128°	0,0054	
20. h-α, β-Dimethylglutarsäure . . .		unbekannt	
21. n-α, β-Dimethylglutarsäure . . .		unbekannt	
22. α-Methyladipinsäure	64°	—	—
23. β-Methyladipinsäure	84° . . . . 95°	0,00404 (Mittel)	flüssig
24. Pimelinsäure	105 bis 106°	0,00348	—

[1] Ann. Chem. **292**, 132—243. — [2] A. a. O. S. 132—159. — [3] Auwers nimmt Stereoisomerie nur bei den Säuren mit *zwei* asymmetrischen C-Atomen an (und zwar zwei Formen); weshalb er sie für solche mit *einem* asymmetrischen C-Atom (Nr. 3, 8, 9, 10, 13, 14, 22, 23 der Tafel) nicht zuläſst, wird nicht angegeben. — [4] Nach Auwers' eigenen Versuchen a. a. O. S. 139 ff. — [5] Dieser Schmelzpunkt wird bei *schnellem* Erhitzen beobachtet, bei langsamem wird er bei 147 bis 148°, oft noch viel tiefer, beobachtet.

Es sind demnach nur noch drei Säuren $C_7H_{12}O_4$ unbekannt. Dagegen sind noch einige andere Säuren $C_7H_{12}O_4$ beschrieben, deren Nichtexistenz theils bereits erwiesen, theils wahrscheinlich ist. In Frage kommt nur noch die *Isopimelinsäure*, die von Bauer und Schuler[1]) durch Einwirkung von Cyankalium auf Amylenbromid und Verseifung des entstandenen Nitrils mit alkoholischem Kali erhalten, später von Hell und Schad[2]) und Bischoff und Jaunsnicker[3]) untersucht wurde, bei 104° schmilzt[2]) und bei 135°[2]) oder 150°[3]) Wasser abzuspalten beginnt, somit zur Bernsteinsäuregruppe gehört. Da sie nach Bischoff und Hell wahrscheinlich die noch unbekannte *asymmetrische Methyläthylbernsteinsäure*, $CO_2H-C(CH_3)(C_2H_5)-CH_2-CO_2H$, ist, so stellten Auwers und Schlosser zum Vergleich eine solche Säure synthetisch dar (s. weiter unten), sie stimmte jedoch mit der „Isopimelinsäure“ in mehreren Punkten nicht überein, so dafs die Natur dieser Säure noch zweifelhaft bleibt. — II. *Ueber die Flüchtigkeit von Bernsteinsäuren und Glutarsäuren im Wasserdampfstrome*[4]). Von einer Anzahl substituirter Bernstein- und Glutarsäuren wurden je 200 mg in verschiedener Weise gelöst, unter denselben Bedingungen im Wasserdampfstrome erhitzt, bis das Destillat 50 ccm betrug und die übergegangenen Quantitäten acidimetrisch bestimmt. Die folgende Tabelle giebt die unter diesen Umständen verflüchtigten Milligramm Säure an[5]):

Name der Säure	200 mg gelöst in 10 ccm Wasser	200 mg gelöst in 5 ccm Wasser und 5 ccm Schwefelsäure	200 mg gelöst in 3,5 ccm Wasser und 6,5 ccm Schwefelsäure
Bernsteinsäure	0,00	0,77	0,77
Methylbernsteinsäure	0,13	1,19	2,11
h-symm. Dimethylbernsteinsäure	0,15	3,65	5,55
n-symm. Dimethylbernsteinsäure	0,73	18,62	30,66
asymm. Dimethylbernsteinsäure	0,88	9,86	24,45
h-symm. Methyläthylbernsteinsäure	0,80	8,00	17,60
asymm. Methyläthylbernsteinsäure	—	—	39,20
Diisopropylbernsteinsäure	11,42	27,24	30,90
Trimethylbernsteinsäure	4,48	80,46	108,7
Tetramethylbernsteinsäure	32,89	111,4	141,4
h-symm. Dimethylglutarsäure	—	1,84	4,40
n-symm. Dimethylglutarsäure	—	1,20	1,84
Trimethylglutarsäure	—	9,57	8,70
Camphersäure	0,20	5,00	4,50

[1]) JB. f. 1878, 733. — [2]) JB. f. 1891, 1749. — [3]) JB. f. 1890, 1630. — [4]) A. a. O. S. 159—162. — [5]) Die gleichen Mengen Alkali, welche zur

Man kann hieraus folgende allgemeine Schlüsse ziehen: 1. Schwefelsäure erhöht die Flüchtigkeit der Säuren, aber in verschiedenem Maſse. 2. Anhäufung von Methylgruppen erhöht ebenfalls die Flüchtigkeit. 3. Auch die Anordnung der Alkylgruppen ist von Einfluſs, wie die Vergleichung der drei Dimethylbernsteinsäuren zeigt. 4. Alkylirte Bernsteinsäuren sind flüchtiger als gleich alkylirte Glutarsäuren [1]). — III. *Ueber substituirte Bernsteinsäuren* [2]). *1. Ueber symmetrische Diisopropylbernsteinsäure* (in Gemeinschaft mit F. Schlosser). Hell und Mayer [3]) haben durch Einwirkung von metallischem Silber auf α-Bromisovaleriansäureäther auſser Isovaleriansäureester zwei krystallisirte Säuren, $C_{10}H_{18}O_4$, erhalten, eine mit Wasserdämpfen flüchtige, die leicht ein Anhydrid bildet, und eine nicht flüchtige vom Schmelzpunkt 199 bis 200°, die sich nicht anhydrisiren lieſs. Bei der Wiederholung dieser Synthese konnte nur die *flüchtige* Säure erhalten werden. Aus 140 g α-Bromisovaleriansäureester wurden durch sechsstündiges Erhitzen mit der gleichen Menge Silber auf 150° 40 g hochsiedender (240 bis 290°) Ester erhalten. Zur Verseifung desselben wird zweckmäſsig ein Gemenge gleicher Volumina Ester, concentrirter Schwefelsäure und Wasser so lange gekocht, bis ein Tropfen des auf der Flüssigkeit schwimmenden Oels (Anhydrid der Säure) sich nach gelindem Erwärmen mit Natronlauge in Wasser klar löst. Man leitet dann direct Wasserdampf durch, bis das Destillat nicht mehr sauer reagirt. Die Säure geht hierbei als Anhydrid über, welches sich aus dem Destillat ölig abscheidet und durch Erwärmen mit Natronlauge und Ansäuern mit Schwefelsäure in die Säure übergeführt wird. Diese krystallisirt aus heiſsem Wasser oder verdünntem Alkohol in langen, glänzenden Nadeln oder Prismen, die meist concentrisch verwachsen sind und durchschnittlich bei 180° schmelzen [4]). Sie ist leicht löslich in Alkohol, Aether, Aceton, Essigester, heiſsem Wasser und heiſsem Chloroform, schwer in Benzol und kaltem Chloroform, kaum in Ligroin. Sie löst sich in 400 Thln. Wasser von 15°. Bei der Bestimmung der elektrischen Leitfähigkeit zeigte sich, daſs K mit steigender Verdünnung rasch abnahm, auch als die Säure durch Destillation im Wasserdampfstrom [5]) in

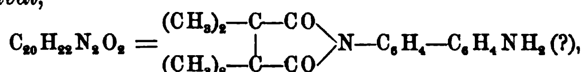
---

Neutralisirung von Destillaten aus reinem Wasser resp. Schwefelsäure erforderlich waren, sind in Abzug gebracht. — [1]) Nach Auwers kann man jede Säure, die in stark schwefelsaurer Lösung etwa ebenso flüchtig oder noch flüchtiger ist als die asymmetrische Dimethylbernsteinsäure, unbedenklich als eine Bernsteinsäure betrachten. — [2]) A. a. O. S. 162—194. — [3]) JB. f. 1890, 1450. — [4]) Hell u. Meyer hatten 167 bis 168° gefunden. — [5]) Bezüglich der Flüchtigkeit der Säure vergl. die Tabelle auf S. 775.

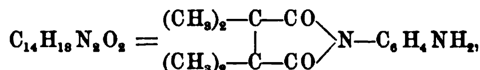
vier verschiedene Fractionen zerlegt war, die übrigens alle fast denselben Schmelzpunkt hatten. Auwers hält den höchsten gefundenen Werth $K = 0{,}35$ für den richtigsten, nach welchem der Diisopropylbernsteinsäure ein *auffallend hohes Leitungsvermögen* zukommt [1]). Eine andere Eigenthümlichkeit der Säure ist, dafs sie nur in *einer* Modification besteht. Bei der Darstellung der Säure wurde neben der beschriebenen nur eine kleine Menge einer öligen, nach ihrem Verhalten gegen Permanganat ungesättigten Säure beobachtet, aber keine isomere. Ebenso wenig gelang eine Umwandlung der bei 180° schmelzenden Diisopropylbernsteinsäure durch Erhitzen mit Salzsäure oder Wasser auf hohe Temperaturen (180 bis 200° und darüber) oder durch Erhitzen ihres Anhydrids für sich oder mit Alkalilösung. Das *Anhydrid* wird durch kurze Digestion der Säure mit Acetylchlorid und Verdunsten des überschüssigen Chlorids oder durch Destillation der Säure erhalten. Es ist ein farbloses Oel vom Siedepunkt 255 bis 257°, das in einer Kältemischung erstarrt. Von Wasser wird es selbst bei stundenlangem Kochen nicht angegriffen; im Gegentheil entsteht etwas Anhydrid, wenn man die Säure mit Wasser mehrere Stunden auf 200° erhitzt [2]). Das *Imid der Diisopropylbernsteinsäure*, $C_{10}H_{17}NO_2$, wurde erhalten durch sechsstündiges Erhitzen ihres neutralen Ammoniumsalzes im Rohre auf 230 bis 240°, Ansäuern mit Salzsäure und Ausziehen mit Aether. Es krystallisirt aus Ligroin in schönen, wasserhellen Prismen vom Schmelzpunkt 62°, leicht löslich in den organischen Lösungsmitteln, mit Ausnahme von Ligroin, kaum in Wasser. Die folgenden substituirten Aminsäuren wurden durch Vermischen der benzolischen Lösungen des Säureanhydrids und der betreffenden aromatischen Base dargestellt, die zugehörigen Imide durch Erhitzen der Aminsäure über ihren Schmelzpunkt. *Anilsäure.* Aus verdünntem Alkohol weifse Nadeln vom Schmelzpunkt 179 bis 180°, nicht löslich in Wasser, Ligroin und Benzol, mäfsig in Alkohol, leicht in Aether und Chloroform. *Anil*, $C_{16}H_{21}NO_2$, aus verdünntem Alkohol, seidenglänzende Nadeln vom Schmelzpunkt 95 bis 96°, nicht löslich in Wasser, mäfsig in Alkohol und Aether, leicht in Chloroform, Benzol und Ligroin. *p-Tolilsäure.* Weifse Nadeln vom Schmelzpunkt 172 bis 173°, Löslichkeit ähnlich der

[1]) Es ist fünf- bis sechsmal so hoch als das der bestleitenden, bisher beschriebenen, substituirten Bernsteinsäuren (Aethyldimethyl- und Propyldimethylbernsteinsäure mit $K = 0{,}0556$ und $0{,}0551$), 40 mal so hoch als das der Monoisopropylbernsteinsäure ($K = 0{,}0075$). — [2]) Dieses Verhalten ist bisher nur an der in Rede stehenden Säure beobachtet.

der Anilsäure. *p-Tolil*, $C_{17}H_{23}NO_2$, kleine, glänzende Prismen vom Schmelzpunkt 113 bis 115°. In Ligroin unlöslich. *β-Naphtilsäure.* Kleine, derbe Prismen vom Schmelzpunkt 104°. Löslichkeit ähnlich wie bei der Anilsäure. Geht schon bei längerem Erwärmen auf dem Wasserbade in das *β-Naphtil*, $C_{20}H_{23}NO_2$, über, welches in dünnen Blättchen sublimirt; aus verdünntem Alkohol in Nadeln. Die versuchte *Bromirung* der Diisopropylbernsteinsäure mittelst Brom und Phosphor war erfolglos; die Säure scheint der Einwirkung des Broms zu widerstehen. — *2. Ueber Tetramethylbernsteinsäure* (in Gemeinschaft mit Th. Schiffer und F. Schlosser). Diese Säure übertrifft die vorige noch in der Flüchtigkeit mit Wasserdämpfen, steht ihr aber nach in der leichten Bildung des Anhydrids und seiner Beständigkeit. Dieses entsteht nur in Gegenwart von Mineralsäuren und wird durch Kochen mit Wasser allmählich in Säure verwandelt (bei dem Anhydrid der Trimethylessigsäure geschieht dies schnell). Dagegen werden bei der Einwirkung des Anhydrids auf aromatische Basen (in Benzollösung) selbst bei niederer Temperatur sogleich die Anile u. s. w. erhalten; die Aminsäuren scheinen nicht zu existiren. Das so entstehende *Anil* ist bereits beschrieben [1]). Das *p-Tolil*, $C_{15}H_{19}NO_2$, krystallisirt aus verdünntem Alkohol in Nadeln vom Schmelzpunkt 90°, ebenso das *β-Naphtil*, $C_{18}H_{19}NO_2$, Schmelzpunkt 152°. Die Löslichkeit beider ähnelt der der vorbeschriebenen Imide. Das *Benzidinderivat*,



wird durch sechsstündiges Kochen einer Benzollösung von 2 Mol. Anhydrid mit etwa 1 Mol. Benzidin auf dem Wasserbade erhalten. Die abgeschiedene Substanz wird mit Benzol gewaschen, mit Soda digerirt (welche nur Spuren löst) und aus Alkohol krystallisirt. Kleine, gelbliche, zu Büscheln verwachsene Nadeln vom Schmelzpunkt 196°, nicht löslich in Wasser, schwer auch in heifsem Ligroin, mäfsig in Chloroform, Aether, Benzol und heifsem Alkohol, leicht in verdünnten Säuren (also eine Base). Das in analoger Weise erhaltene *o-Phenylendiaminderivat*,



bildet lange, gelblichweifse, glänzende Nadeln vom Schmelzpunkt 142,5 bis 143°, leicht löslich in Säuren und den gebräuchlichen

[1]) Auwers und Gardner, JB. f. 1890, 1639.

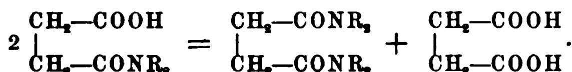
Lösungsmitteln, aufser Wasser und Ligroin. *Ester der Tetramethylbernsteinsäure.* Der *saure Methylester*, $C_9H_{16}O_4$, wird erhalten durch Lösen von 1 Mol. Anhydrid in einer methylalkoholischen Lösung von 1 Atom Natrium, Eindampfen zur Trockne, Lösen in Wasser und Ansäuern. Der anfangs ölige, dann erstarrende Ester krystallisirt aus heifsem Ligroin in Plättchen vom Schmelzpunkt 68°, nur in Wasser und Ligroin in der Kälte schwer löslich, sonst leicht. Der *neutrale Methylester*, $C_{10}H_{18}O_4$, aus dem Silbersalz durch Jodmethyl bereitet, ist sehr leicht löslich und scheidet sich aus Ligroin in Prismen vom Schmelzpunkt 31° ab. Aus einer Lösung der Säure in Methylalkohol erhält man in der Kälte vorwiegend den sauren, in der Wasserbadwärme hauptsächlich den neutralen Ester. Der *saure Aethylester*, $C_{10}H_{18}O_4$, wie der Methylester dargestellt, bildet ein dickflüssiges Oel, das beim Destilliren in Säureanhydrid und Alkohol zerfällt. Er wird ebenso wie der *neutrale Aethylester* durch Kochen mit alkoholischem Kali viel schwieriger verseift, als die Methylester [1]), jedoch nicht so schwer, wie Waldbaur [2]) angiebt. Leicht wird der Diäthylester durch Kochen mit mäfsig verdünnter Schwefelsäure verseift und hiervon wurde auch bei der *Darstellung der Tetramethylbernsteinsäure* [3]) mit Erfolg Gebrauch gemacht; man treibt dann mit Wasserdampf das Anhydrid der Säure über. Durch Elektrolyse des Natriumsalzes des sauren Methylesters erwarteten Auwers und Kottenhahn, analog der Bildung von Adipinsäure durch Elektrolyse des sauren Bernsteinsäureesters nach Crum Brown und Walker [4]), zu einer Octomethyladipinsäure zu gelangen; an deren Stelle wurde jedoch ein verhältnifsmäfsig niedrig (150 bis 160°) siedendes Oel erhalten, vielleicht der Ester einer ungesättigten Säure. Der Versuch soll mit gröfseren Mengen wiederholt werden. — 3. *Ueber asymmetrische Methyläthylbernsteinsäure* (mit F. Schlosser). Zur Darstellung dieser schon auf S. 775 erwähnten Säure wurde Methyläthylessigsäure (Siedepunkt 178 bis 180°; erhalten durch folgeweise Methylirung und Aethylirung von Malonsäureester, Verseifung und Destillation) nach der Hell-Volhard-Zelinsky'schen Methode bromirt, das Säurebromid in den Ester verwandelt und dieser, welcher Neigung zur Abspaltung von Bromwasserstoff zeigt, unter Minderdruck destillirt. Der erhaltene α-Brommethyläthylessigsäureester wurde in Xylollösung

[1]) Thiele und Heuser, Ann. Chem. 290, 42. — [2]) Inaugural-Dissert., Stuttgart 1878, S. 48. — [3]) Es wird hierbei erwähnt, dafs Tetramethylbernsteinsäure sich bei 13,5° in 208 Thln. Wasser löst. — [4]) Ann. Chem. 274, 41.

mit Natriummalonsäureester umgesetzt, wobei 50 Proc. des nach der Gleichung $(CH_3)(C_2H_5)CBr-CO_2C_2H_5 + NaCH(CO_2C_2H_5)_2 = (CH_3)(C_2H_5)C(CO_2C_2H_5)-CH(CO_2C_2H_5)_2$ zu erwartenden Tricarbonsäureesters (Siedepunkt 270 bis 275°) gewonnen wurden. Die Verseifung desselben geschah durch Schwefelsäure, worauf die Säure durch Wasserdampf übergetrieben wurde. Aus dem Destillat isolirt, wurde sie dann noch mehrmals mit Wasserdampf destillirt, um beigemengte Glutarsäuren [1]) zu entfernen (vergl. S. 776), dann aus Benzol und Gemischen desselben mit Ligroin vielfach umkrystallisirt. Die reine Säure krystallisirt aus heifsem Benzol in derben, glänzenden Prismen, die nach längerem Trocknen und langsam erhitzt bei 102 bis 103° schmolzen. Bei 190 bis 200° tritt Wasserabspaltung ein. In Wasser, Alkohol, Aether, Eisessig und Essigester ist die Säure leicht löslich, in kaltem Benzol mäfsig, in Ligroin sehr schwer. Das elektrische Leitungsvermögen ergab sich zu $\mu_\infty = 352$, $K = 0{,}0248$. Hiernach ist sie von der „Isopimelinsäure" (s. S. 775) bestimmt verschieden, denn für diese hat Walden [2]) den Werth $K = 0{,}0089$ gefunden. Auch das charakteristische *Nickelsalz*, $C_7H_{10}O_4Ni + 4^1/_2 (4?) H_2O$, ein hellgrünes Pulver, verhielt sich anders als das der Isopimelinsäure [3]). Es verlor bei 100° $1^1/_2$ Mol. Wasser, den Rest bei 130° und nahm über Wasser fortwährend an Gewicht zu, bis schliefslich ein Brei entstanden war. Durch Aufkochen der Säure mit p-Toluidin wurde das *p-Tolil* erhalten, welches aus heifsem Ligroin in feinen, glänzenden Nadeln vom Schmelzpunkt 64 bis 65° krystallisirte. — *4. Ueber asymmetrische Dimethylbernsteinsäure* (mit F. Schlosser). Die Säure war aus Natriummalonsäureester und α-Bromisobuttersäureester in Xylol durch Erhitzen auf 180 bis 190°, Verseifung des fractionirten Productes mit Schwefelsäure und Destillation mit Wasserdampf aus der stark schwefelsauren Lösung erhalten worden und schmolz, aus Wasser wiederholt krystallisirt, bei 140 bis 141° [4]). Sie löst sich in 13,3 Thln. Wasser von 14°. Beim Destilliren bei 19 mm Druck geht sie gröfstentheils als *Anhydrid* über [Schmelzpunkt 29°, Siedepunkt 224° (741 mm), 117° (22 mm) [5])]. Pfaff fand $K = 0{,}00843$ [6]). Gegen aromatische Amine verhält

[1]) Dafs sich solche bei derartigen Reactionen bilden und zwar wahrscheinlich mehrere isomere, ist auf S. 156—157 der Abhandlung dargelegt. — [2]) In der, JB. f. 1890, 1630, citirten Abhandlung von Bischoff und Jaunsnicker. — [3]) JB. f. 1891, 1749. — [4]) Béhal (Compt. rend. **121**, 216, 466) fand 144°. — [5]) Vergl. Levy und Engländer, JB. f. 1887, 726; Siedepunkt (im Original) 219 bis 220°. — [6]) Bethmann, JB. f. 1890, 58; Walden, JB. f. 1891, 68.

sie sich wie Diisopropylbernsteinsäure; hierbei scheint nur eine der beiden möglichen structurisomeren Aminsäuren zu entstehen. *Anilsäure.* Flache, glänzende Nadeln, schnell erhitzt bei 190 bis 191° schmelzend [nach Béhal[1]) bei 185°], unlöslich in Wasser und Ligroin, wenig löslich in Benzol und kaltem Alkohol, mäfsig in Aether und Benzol. *Anil*, $C_{12}H_{13}NO_2$, starke, glänzende Nadeln vom Schmelzpunkt 84 bis 86°. Aufser in Ligroin leicht löslich. *p-Tolilsäure*, Nadeln, je nach der Schnelligkeit des Erhitzens bei 180 bis 185° schmelzend. *p-Tolil*, $C_{13}H_{15}NO_2$, Nadeln vom Schmelzpunkt 112 bis 113°. *β-Naphtilsäure*, seidenglänzende Nadeln, mäfsig schnell erhitzt bei 181° schmelzend; in den meisten Solventien viel leichter löslich als die Anil- und Tolilsäure. *β-Naphtil*, $C_{16}H_{15}NO_2$, Nadeln vom Schmelzpunkt 147 bis 148°, leicht löslich in Alkohol. — 5. *Ueber substituirte Anile und Anilsäuren der Bernsteinsäure* (mit J. Harger[2]). Diese theilweise schon von Anderen beschriebenen Substanzen sind bei den Versuchen, neue Trennungsmethoden substituirter Bernstein- und Glutarsäuren aufzufinden, dargestellt worden und zwar derartig, dafs Lösungen von Bernsteinsäureanhydrid und den Aminen in heifsem Chloroform mit einander blofs vermischt oder gekocht oder zur Trockne eingedampft wurden. Nur Diphenylamin wirkte in chloroformischer Lösung nicht auf das Anhydrid ein und mufste damit auf 110° erhitzt werden. Die Anilsäuren primärer Basen geben für sich oder mit Acetanhydrid erhitzt Anile, die der secundären Basen dagegen ein Gemisch disubstituirter Amide und freier Bernsteinsäuren, z. B.:



$$2\begin{array}{l}CH_2{-}COOH\\|\\CH_2{-}CONR_2\end{array} = \begin{array}{l}CH_2{-}CONR_2\\|\\CH_2{-}CONR_2\end{array} + \begin{array}{l}CH_2{-}COOH\\|\\CH_2{-}COOH\end{array}.$$

Die Eigenschaften sind in umstehender Tabelle zusammengestellt[3]).

---

[1]) A. a. O. — [2]) Ausführlich in dessen Inaugural-Dissertation, Heidelberg 1896. — [3]) Die Löslichkeitsverhältnisse wolle man aus dem Original ersehen.

Name und Formel	Aussehen	Schmelzpunkt
Succin-p-tolilsäure, $COOH-C_2H_4-CO-NH-C_6H_4-CH_3$	Aus Alkohol flache Nadeln	179 bis 180° (langs. erhitzt), nach v. Becchi[1]) 157°
Succin-p-tolil, $C_2H_4=(CO)_2=N-C_6H_4CH_3$	Flache, glänzende Nadeln	151° [2])
Succin-p-tolylamid [3]), $NH_2-CO-C_2H_4-CO-NH-C_6H_4.CH_3$	Perlmutterglänzende Blättchen u. Nadeln	207°, nach v. Becchi[1]) 148°
Succin-β-naphtilsäure, $COOH-C_2H_4-CO-NHC_{10}H_7$	Kurze dünne Nadeln	184 bis 185° (unscharf), nach Pellizzari u. Matteucci[4]) 190 bis 192°
Succin-β-naphtil, $C_2H_4(CO)_2NC_{10}H_7$	Nadeln (aus Alkohol oder Essigsäure)	183°, nach Pellizzari u. Matteucci[4]) 180°
Succin-β-naphtylamid, $NH_2-CO-C_2H_4-CONHC_{10}H_7$	Perlmutterglänzende Tafeln	219°
Succin-o-nitranilsäure, $COOH-C_2H_4-CO-NH-C_6H_4(NO_2)$	Schöne, lange, gelbliche Nadeln	132 bis 132,5°
Succin-o-nitranil, $C_2H_4(CO)_2NC_6H_4(NO_2)$	Lange, gelbliche Nadeln	155,5 bis 156° [2])
Succin-p-nitroanilsäure	Citronengelbe Nadeln	—
Succin-p-nitranil	Röthlichgelbe Tafeln	203 bis 204° [2])
Succin-o-carboxyanilsäure [5]), $COOH-C_2H_4-NH-C_6H_4-COOH$	Weiſse Täfelchen (durch Salzsäure gefällt)	178°
Succin-o-carboxyphenylamid [6]), $NH_2-CO-C_2H_4-NH-C_6H_4-COOH$	Amorphes Pulver	191°
Succinmethylanilsäure, $COOH-C_2H_4-CO-N(CH_3)C_6H_5$	—	91 bis 92,5°
Succinmethylanilid, $C_2H_4[CO.N(CH_3)C_6H_5]_2$	Concentrisch gruppirte Nadeln	154,5 bis 155°
Succinäthylanilsäure, $COOH-C_2H_4-CON(C_2H_5)C_6H_5$	Weiſse Nadeln oder Blättchen	92 bis 93°
Succinäthylanilid, $C_2H_4[CON(C_2H_5)C_6H_5]_2$	Flache, glänzende Nadeln	101 bis 101,5°
Succindiphenylaminsäure, $COOH-C_2H_4-CON(C_6H_5)_2$	Kurze, concentrisch gruppirte Nadeln	116,5°, nach Piutti[7]) 119°
Succintetraphenyldiamid, $C_2H_4[CO-N(C_6H_5)_2]_2$	Undeutliche Krystalle	231°, nach Piutti[7]) 234°

[1]) JB. f. 1879, 630. — [2]) Hübner, JB. f. 1881, 440—441. — [3]) Aus Succin-p-tolil durch Ammoniak. — [4]) JB. f. 1888, 2176. — [5]) Aus Bernsteinsäureanhydrid und Anthranilsäure. — [6]) Aus der vorhergehenden Säure durch Erhitzen oder Digestion mit Acetanhydrid und Uebergieſsen des (nicht rein zu erhaltenden) Productes mit Ammoniak. — [7]) JB. f. 1884, 740.

IV. *Ueber substituirte Glutarsäuren* [1]. *1. Anile und Anilsäuren von Glutarsäuren.* Wie bei den alkylirten Bernsteinsäuren sind auch bei den Glutarsäuren deren *Anilsäuren* und *Anile* zur Charakterisirung besonders geeignet, nur begegnet man hier öfters Schwierigkeiten bei der Reindarstellung der Verbindungen. Es hat sich nun gezeigt, dafs dies darin seinen Grund hat, dafs die Anilsäuren der Glutarsäuren sich häufig in den beiden structurisomeren Formen COOH–CHR–CH_2–CH_2–CO–NHX und COOH –CH_2–CH_2–CHR–CO–NHX bilden, während das aus beiden entstehende Anil, $CH_2<{CHR-CO \atop CH_2-CO}>NX$, dasselbe ist. Eine weitere Schwierigkeit besteht darin, dafs hier aufser den monomolekularen Anilen dimolekulare existiren; manche der früher [2] beschriebenen sind solche polymeren Anile. Die einfachen entstehen, wenn man die Anilsäuren kurze Zeit mit Acetylchlorid auf dem Wasserbade digerirt; die polymeren (wenigstens in der Regel) neben überwiegenden Mengen der einfachen, wenn man die Glutarsäuren oder ihre Anhydride etwa 1/4 Stunde mit aromatischen Aminen kocht oder die Anilsäuren unter gewöhnlichem Druck einige Zeit kocht. Die polymeren Anile besitzen einen höheren Schmelzpunkt, andere Löslichkeitsverhältnisse und werden von alkoholischer Kalilösung auch bei andauerndem Kochen nicht angegriffen. — *2. Ueber symmetrische* $\alpha\alpha_1$*-Dimethylglutarsäuren* (mit W. Singhof). Neben dem früher [3] beschriebenen, bei 233° schmelzenden *Tolil* dieser Säuren existirt noch ein zweites, monomolekulares vom Schmelzpunkt 120°. Um es zu erhalten, werden kleine Mengen beider Säuren mit 1 Mol. p-Toluidin kurze Zeit gekocht und dann abdestillirt, oder die p-Tolilsäure gelinde mit Acetylchlorid digerirt oder 1/4 Stunde unter gewöhnlichem Druck gekocht (im letzten Fall bildet sich auch etwas hochschmelzendes Tolil). Das neue Tolil, $C_{14}H_{17}NO_2$, zeigte anfangs einen inconstanten Schmelzpunkt (100 bis 110°); durch vielfaches Umkrystallisiren aus Alkohol und Auslesen der Krystalle wurden schliefslich zweierlei Krystalle, Prismen und Rhomben, erhalten, die denselben Schmelzpunkt (120°) besafsen. Das Molekulargewicht wurde kryoskopisch festgestellt. Der Körper löst sich leicht in Aether, Aceton, Essigester, Eisessig, Chloroform, etwas schwerer in kaltem Alkohol und Benzol, sehr schwer in Ligroin. Läfst man Dimethylester-p-tolilsäure im Vacuum einige Minuten sieden, so bildet sich das *di-*

[1] A. a. O. S. 194—224. — [2] Ann. Chem. 285, 239. — [3] Daselbst, S. 237.

molekulare Tolil, $C_{28}H_{34}N_2O_4$ (nach kryoskopischer Bestimmung), welches aus Alkohol in seidenglänzenden Nädelchen krystallisirt und bei 237° (früher 233°) schmilzt. Es löst sich leicht in Aceton, warmem Alkohol, Eisessig, Essigester, schwer in Benzol und Chloroform, sehr schwer in Aether und Ligroin. Das Verhalten beider Tolile gegen alkoholisches Kali entspricht dem in der Einleitung Gesagten. *Ester von ringförmiger Structur.* Der *Methylen-* und *Aethylenester* der fumaroiden Dimethylglutarsäure wurden aus deren Silbersalz durch Methylenjodid resp. Aethylenbromid als gelbliche, nicht unzersetzt destillirbare Oele erhalten. Bei der Verseifung gaben sie wieder die fumaroide Säure, verhielten sich demnach wie die Salze dieser Säure, während das gemeinschaftliche Anhydrid beider Dimethylglutarsäuren beim Kochen mit Wasser oder Alkalien ausschliefslich die malenoide Säure liefert. Die von Zelinsky [1]) beschriebene *Dioxydimethylglutarsäure* (Schmelzpunkt 103 bis 104°) wurde nochmals [2]) aus Dibromdimethylglutarsäureanhydrid und Natronlauge bereitet und zeigte wieder den Schmelzpunkt 98°. Die Krystallform fand Kraatz-Koschlau wie Prendel [1]) triklin, konnte aber die von Letzterem an den aus ätherischer Lösung erhaltenen Krystallen beobachtete Hemiëdrie nicht bestätigen. Die Identität beider Säuren ist damit festgestellt. — 3. *Ueber symmetrische* $\alpha\alpha_1$*-Diäthylglutarsäuren* (mit W. Singhof). Diese Säuren sind zuerst von Dressel [3]) erhalten, aber nicht getrennt. Bethmann [4]) bestimmte $K = 0{,}0055$. Zur Darstellung erwies sich am zweckmäfsigsten das Dressel'sche Verfahren, d. h. Aethylirung und dann Verseifung des Dicarboxyglutarsäureesters. Aus dem erhaltenen Säuregemenge konnte durch Umkrystallisiren aus heifsem Wasser (unter Beihülfe von Thierkohle) und siedendem Ligroin ziemlich leicht eine Säure vom Schmelzpunkt 118 bis 119° isolirt werden [5]). Dieselbe krystallisirt aus Wasser in kleinen, baumartig verzweigten Prismen, aus heifsem Ligroin in glänzenden, durchsichtigen, prismatischen Krystallen. Sie löst sich leicht in Alkohol, Aether, Benzol, Chloroform, sehr leicht in Aceton und Eisessig, ziemlich schwer in Ligroin, ferner in 100 Thln. Wasser von Zimmertemperatur. K fand Pfaff $= 0{,}005342$. Aus den Mutterlaugen dieser Säure wurde ein constant bei 76 bis 78° [6]) schmelzendes Product in undurchsichtigen, warzenförmigen Aggregaten isolirt ($K = 0{,}00595$), welches vielleicht

---

[1]) JB. f. 1891, 1755. — [2]) JB. f. 1890, 1624; f. 1892 (Ber. **25**, 3244). — [3]) JB. f. 1890, 1648. — [4]) JB. f. 1890, 59. — [5]) Zelinsky hat (nach privater Mittheilung) eine Säure vom Schmelzpunkt 117° isolirt. — [6]) Zelinsky fand 70 bis 80°.

noch kein einheitlicher Körper ist. Eine weitere Trennung mittelst Acetylchlorid gelang nicht. Das hierdurch oder durch längeres Kochen des Säuregemisches und Destilliren erhaltene *Anhydrid* (Siedepunkt 282 bis 284°) gab mit Wasser wieder ein Gemisch. Die *p-Tolilsäure*, $C_{16}H_{23}NO_3$, aus Anhydrid und p-Toluidin in Benzollösung erhalten, liefs sich durch Umkrystallisiren leicht auf den constanten Schmelzpunkt 179 bis 180° bringen, gab aber bei der Verseifung mit Salzsäure trotzdem ein Säuregemenge. Die Tolilsäure löst sich leicht in Alkohol, Aether, Aceton, Essigester, schwer in Chloroform und Benzol, nicht in Ligroin. Die *Anilsäure*, $C_{15}H_{21}NO_3$, krystallisirt aus verdünntem Alkohol in silberglänzenden Nadeln vom Schmelzpunkt 133 bis 134° und ist erheblich löslicher als die Tolilsäure. Das *monomolekulare Tolil* krystallisirt aus siedendem Ligroin in schönen, derben Rhomben, die jedoch unscharf bei 76 bis 82° schmelzen, das *dimolekulare* wird aus siedendem Chloroform in silberglänzenden Nadeln vom Schmelzpunkt 176 bis 178° erhalten. — *4. Ueber α-Methylglutarsäure* (mit A. W. Titherley). Der aus Natriummalonsäureester und β-Jodpropionsäureester erhaltene *α-Methylcarboxylglutarsäureester*, $CH_3-C(CO_2C_2H_5)_2-CH_2-CH_2-CO_2C_2H_5$, geht bei 164,5 bis 165° (15 mm) als dickflüssiges Oel über von der Dichte $d^{10,5°} = 1,074$. Man kocht ihn mit 1 Vol. concentrirter Salzsäure, dampft ein, destillirt den Rückstand im Vacuum und löst das Destillat in kochendem Wasser. Die so erhaltenen prismatischen Krystalle zeigen den schon bekannten Schmelzpunkt 77 bis 78°. Die α-Methylglutarsäure siedet bei 222° (61 mm) unter Bildung von etwas Anhydrid. Um dieses, ein farbloses Oel, darzustellen, kocht man die Säure $^1/_4$ bis $^1/_3$ Stunde und destillirt dann oder erwärmt die Säure mit Acetylchlorid. Das *Anhydrid*, $C_6H_8O_3$, siedet bei 272 bis 275°. Mit Anilin giebt es ein Gemisch zweier *Anilsäuren* [1]), die nicht vollkommen getrennt werden konnten; die eine wurde aus Benzol mit dem Schmelzpunkt 114 bis 115° erhalten, die zweite schmolz bei etwa 100°. Erhitzt man das Gemisch kurze Zeit auf 150 bis 170° oder besser zwei bis drei Stunden zum Kochen, so spaltet es sich in Wasser und *dimolekulares Anil*, $C_{24}H_{26}N_2O_4$, feine Nädelchen (aus verdünntem Alkohol) vom Schmelzpunkt 175 bis 176°, ziemlich leicht löslich in Eisessig, schwer in Aether und Benzol. Die isomeren *p-Tolilsäuren* — perlmutterglänzende Blättchen — konnten durch Kry-

[1]) Nebst den folgenden Verbindungen näher beschrieben in Titherley's Dissertation, Heidelberg 1896.

stallisiren aus Aether getrennt werden: eine schmilzt bei 98 bis 99° und ist in allen Mitteln leichter, die andere bei 126° und ist schwerer löslich. Beide geben beim Kochen dasselbe dimolekulare *p-Tolil*, $C_{26}H_{30}N_2O_4$, Nadeln (aus Alkohol) vom Schmelzpunkt 170°, die sich leicht in Alkohol und Eisessig, schwer in Aether, sehr schwer in Benzol lösen. Das Gemisch der *β-Naphtilsäuren*, $C_{16}H_{17}NO_3$, bildet Täfelchen vom Schmelzpunkt 115 bis 119°, das *β-Naphtil* (dimolekulares, $C_{32}H_{30}N_2O_4$?), aus Alkohol, feine Nadeln vom Schmelzpunkt 166 bis 169°, in heifsem Alkohol viel schwerer löslich als das Tolil. — 5. *α-Aethylglutarsäure* (mit A. W. Titherley). Die Säure wurde analog der vorigen dargestellt. Der *Aethylcarboxyglutarsäureester* ist ein farbloses, dickliches Oel vom Siedepunkt 180° (25 mm) und der Dichte $d^{18'}$ = 1,059. Er gab bei der Verseifung 92 Proc. der Theorie an Aethylglutarsäure. Aus Mischungen von Benzol und Ligroin wurde diese in grofsen, schönen Krystallen vom Schmelzpunkt 60,5° erhalten [1]). Bei der Destillation (Siedepunkt 194 bis 196° bei 30 mm) entsteht immer etwas Anhydrid, welches den Schmelzpunkt wesentlich erniedrigt. Das reine *Anhydrid* siedet bei 275°. $K = 0{,}005852$ ($\mu_\infty = 352$). Die *Anilsäure*, $C_{13}H_{17}NO_3$, durch mehrfache fractionirte Fällung aus Sodalösung und Umkrystalliren aus verdünntem Alkohol gereinigt, bildet verwachsene Nadeln vom Schmelzpunkt 154,5°, leicht löslich in Alkohol und Aether, schwer in Benzol, Ligroin und Wasser; das *Anil*, feine, seidenglänzende Nadeln vom Schmelzpunkt 167 bis 168°, leicht löslich in Alkohol, Benzol, Eisessig, weniger in Aether. Die isomeren *p-Tolilsäuren* lassen sich durch kaltes Benzol trennen; der schwer lösliche Theil krystallisirt aus verdünntem Alkohol in dünnen, glänzenden Blättchen vom Schmelzpunkt 145,5°, in heifsem Benzol und Alkohol leicht, in kaltem schwer löslich. Die Mutterlaugen enthalten das bei 119 bis 120° schmelzende Isomere: Blättchen (aus Benzol mit Ligroin), in allen Medien leichter löslich. Beide geben ein und dasselbe *p-Tolil*, $C_{14}H_{17}NO_2$, faserige Krystalle vom Schmelzpunkt 94 bis 95°, die sich in Alkohol, Eisessig und Benzol leicht, weniger in Aether, schwer in Ligroin lösen. Die *β-Naphtilsäuren* lassen sich durch verdünnten Alkohol trennen in silberglänzende Schüppchen vom Schmelzpunkt 142 bis 143°, die in Alkohol und Eisessig leicht, in Aether und Benzol schwer löslich sind, und in leichter lösliche, federartig verwachsene Krystalle vom Schmelzpunkt 129,5°.

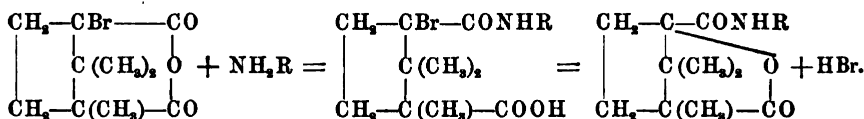
---

[1]) Hell und Glöckler (Fehling's Handwörterbuch 5, 604) geben den Schmelzpunkt 54° an.

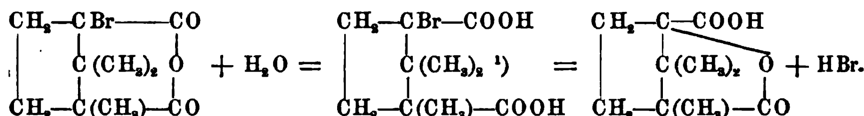
Beide liefern das *β-Naphtil*, $C_{17}H_{17}NO_2$, lange Nadeln vom Schmelzpunkt 127,5°, leicht löslich in Eisessig und Benzol, weniger in Alkohol und Aether, kaum in Ligroin. — 6. *α-Isopropylglutarsäure* (mit Titherley). Der *α-Isopropylcarboxyglutarsäuretriäthylester*, welcher durch Wechselwirkung von *β*-Jodpropionsäureester und Natriumisopropylmalonsäureester gewonnen wird (aber in viel geringerer Ausbeute — nur 28 Proc. der Theorie — als in der Methyl- und Aethylreihe, — 65 resp. 60 Proc.), ist ein dickes, bei 197° (33 mm) siedendes Oel von der Dichte $d^{20°} = 1{,}0567$. Es wird selbst bei anhaltendem Kochen mit Salzsäure nur partiell verseift, d. h. unter Bildung von *α-Isopropylcarboxyglutarsäurediäthylester*, $CO_2H-CH_2-CH_2-C(C_3H_7)(CO_2C_2H_5)_2$, eines Oeles, aus dem durch Krystallisiren aus Eisessig und etwas Wasser derbe sodaähnliche Krystalle vom Schmelzpunkt 68 bis 69° erhalten werden. Die Verbindung hat saure Eigenschaften; ihr leicht zersetzliches, aus der Lösung in Ammoniak gefälltes *Silbersalz* entspricht der Formel $C_{13}H_{21}O_6Ag$. Bei ihrer Bildung scheint auch eine kleine Menge *Isopropylglutarsäure* zu entstehen; letztere (ein farbloser Syrup) entsteht auch bei anhaltendem Kochen des Esters mit alkoholischem Natron. — 7. *ααα₁-Trimethylglutarsäure* (mit E. Ziegler). Die Auffassung der aus *α*-Bromisobuttersäureester und fein vertheiltem Silber neben Tetramethylbernsteinsäure entstehenden isomeren, nicht flüchtigen Säure als *Trimethylglutarsäure* [1]), und zwar $\alpha\alpha\alpha_1$-$COOH-CH(CH_3)-CH_2-C(CH_3)_2COOH$, wurde durch die Synthese der aus ihrem Bromderivat darstellbaren *Lactonsäure*, $COOH-C(CH_3)(O)-CH_2-C(CH_3)_2-CO$, vom Schmelzpunkt 103 bis 104°, bestätigt. Diese Synthese gelang durch Behandlung von Mesitonsäure gleich *αα*-Dimethyllävulinsäure [2]), $CH_3-CO-CH_2-C(CH_3)_2COOH$, mit Blausäure und Salzsäure. Durch Behandlung der Lactonsäure mit Jodwasserstoff wurde die bei 97° schmelzende *Trimethylglutarsäure* gewonnen. Ihre *Anilsäure*, $C_{14}H_{19}NO_3$, bildet asbestähnliche Nadeln vom Schmelzpunkt 165°, leicht löslich in Alkohol, schwer in Aether, kaum in Wasser, Ligroin und Benzol. — V. *Ueber die Einwirkung von Basen auf die Anhydride der Bromsubstitutionsproducte von Bernsteinsäuren, Glutarsäuren und Camphersäure* [3]) (mit Th. Schiffer und W. Singhof). Rupe und Maull [4]), sowie Auwers und Schnell [5]) haben gleichzeitig gefunden, dafs das Anhydrid der

[1]) Auwers und V. Meyer, JB. f. 1890, 1635 ff. — [2]) Anschütz und Gillet, JB. f. 1888, 1891. — [3]) A. a. O. S. 225—236. — [4]) Ber. 26, 1200. — [5]) Ber. 26, 1517.

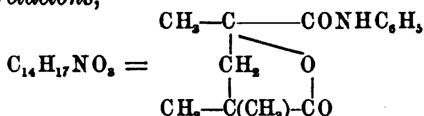
Bromcamphersäure mit Aminen lebhaft reagirt unter Abspaltung von Bromwasserstoff und Bildung substituirter Amide der Camphansäure, $C_8H_{13}Br(CO)_2O + NH_2R = C_8H_{13}Br(CONHR)COOH = C_8H_{13}O(CONHR)CO + HBr$. Dies ist leicht verständlich, wenn man die Camphersäure als Glutarsäurederivat mit α-Stellung des Broms in ihrem Bromderivat auffafst, z. B. bei Zugrundelegung der Bredt'schen Formel:



Analog verläuft die Umwandlung des Bromcamphersäureanhydrids durch Wasser in Oxycamphersäurelacton (Camphansäure):



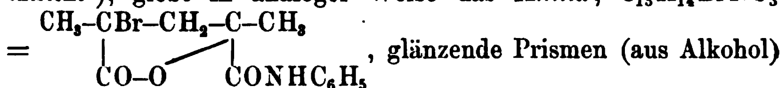
Um diese Auffassung zu prüfen, wurden die Anhydride einerseits von Bromalkylglutarsäuren, andererseits von Bromalkylbernsteinsäuren auf ihr Verhalten gegen Basen untersucht und in der That bei den ersteren Uebereinstimmung mit dem Verhalten des Bromcamphersäureanhydrids, bei den letzteren dagegen keine Lactonverbindung beobachtet. 1. Wird das *Anhydrid* der *Monobrom-$\alpha\alpha\alpha_1$-Trimethylglutarsäure* [2]) in Chloroform mit 2 Mol. Anilin vermischt, so scheidet sich unter Erwärmung Anilinbromhydrat ab. Das Filtrat hinterläfst beim Verdunsten das *Anilid des Oxytrimethylglutarsäurelactons*,



als dickes Oel, das mit verdünnter Salzsäure erstarrt und aus verdünntem Alkohol in kleinen, weifsen Nadeln vom Schmelzpunkt 97° krystallisirt. Es löst sich leicht in den meisten Lösungsmitteln, mäfsig in heifsem Wasser, schwer in heifsem Ligroin. Das *Amid* desselben Lactons, $C_8H_{13}NO_3$, wird durch Einleiten von Ammoniak in die Chloroformlösung des Bromanhydrids neben Bromammonium erhalten und bildet glasglänzende Krystalle vom

[1]) Die Bromcamphersäure selbst ist schwierig zu erhalten, Kipping, dieser Jahresbericht (Chem. Soc. J. 69, 61). — [2]) JB. f. 1890, 1638.

Schmelzpunkt 134 bis 135°, leicht löslich in Eisessig, schwer in Wasser, Alkohol, Aether, Benzol. Beim Kochen mit alkoholischem Kali liefert es Ammoniak und das bei 103 bis 104° schmelzende *Oxytrimethylglutarsäurelacton* [1]), aus dem es auch wieder durch Behandlung des Silbersalzes mit Jodäthyl und des öligen, zwiebelartig riechenden Esters mit Ammoniak erhalten werden kann. Das *Dibromdimethylglutarsäureanhydrid* (Schmelzpunkt 94 bis 95°), welches aus beiden isomeren symmetrischen Dimethylglutarsäuren entsteht [2]), giebt in analoger Weise das *Anilid*, $C_{13}H_{14}BrNO_3$



, glänzende Prismen (aus Alkohol) vom Schmelzpunkt 137 bis 138°, sehr leicht löslich in Aether, Aceton, Chloroform, Essigester, ziemlich in Alkohol und Benzol, schwer in Ligroin. Das *p-Tolid*, $C_{14}H_{16}BrNO_3$, bildet kleine, glänzende Prismen vom Schmelzpunkt 172°, das sehr ähnliche *β-Naphtalid* schmilzt bei 186°. 2. Wird Jodbrombernsteinsäureanhydrid [3]) in Benzol mit Anilin versetzt, so scheidet sich *Dibromsuccinanilsäure*, $NHC_6H_5-CO-CHBr-CHBr-COOH$, als ein beim Reiben erstarrendes Oel ab. Es krystallisirt aus einer Mischung von Benzol und Essigester in feinen, seidenglänzenden Nadeln, die bei 144 bis 145° unter Zersetzung schmelzen und sich sehr leicht in Alkohol und Essigester, leicht in Aether und Aceton, schwer in Benzol, Chloroform und Ligroin lösen. Erwärmt man die Säure kurze Zeit mit Acetylchlorid, so krystallisirt beim Erkalten *Dibromsuccinanil*, $NC_6H_5-CO-CHBr-CHBr-CO$ [4]). Aus Alkohol oder Chloroform wird es in feinen Nadeln vom Schmelzpunkt 177° erhalten, die sich in Aceton und Essigester leicht, in Aether und Chloroform weniger, in Alkohol und Benzol schwer, in Ligroin sehr schwer lösen. *Brommaleïnanil*, $NC_6H_5-CO-CBr{=}CH-CO$, entsteht aus Dibromsuccinanil durch Erhitzen über seinen Schmelzpunkt, ebenso aus Dibromsuccinanilsäure [5]), Verreiben des Rückstandes nach beendigter Gasentwicklung mit Soda und Krystallisation aus Alkohol. Federförmig

---

[1]) JB. f. 1890, 1639. — [2]) JB. f. 1890, 1624; JB. f. 1892 (Ber. 25, 3223). — [3]) Bereitet nach Kirchhoff (Ann. Chem. 280, 207) durch Erwärmen von Maleïnsäureanhydrid mit der berechneten Menge Brom auf 60°. — [4]) Ob identisch mit der Verbindung von Anschütz und Wirtz? (JB. f. 1887, 1689.) — [5]) Mitunter entstand hierbei in kleiner Menge eine bromfreie Substanz, die aus Alkohol in goldschimmernden, oberhalb 200° schmelzenden Blättchen krystallisirte.

verwachsene Nadeln vom Schmelzpunkt 159 bis 160°, leicht löslich in Benzol, Aceton, Essigester, schwerer in Alkohol und Aether, sehr schwer in Ligroin. Die analoge *Dibromsuccin-p-tolilsäure*, $C_{11}H_{11}Br_2NO_3$, schmilzt bei 153° und ist weniger beständig, das *Brommaleïn-p-tolil*, $C_{11}H_8BrNO_2$, krystallisirt in langen, geblichen, fächerartig verwachsenen Nadeln vom Schmelzpunkt 144,5° (Löslichkeit ähnlich der des Anils). *Citradibrombrenzweinanilsäure*, $C_{11}H_{11}Br_2NO_3$, analog dargestellt[1]), krystallisirt aus Chloroform in langen, seidenglänzenden Nadeln vom Schmelzpunkt 146°, *Citradibrombrenzwein-p-tolilsäure* in an der Luft matt werdenden Nadeln vom Schmelzpunkt 152°. Löslichkeit beider ähnlich der Dibromsuccinanilsäure. — VI. *Versuch zur Synthese einer der Collie'schen Camphersäureformel entsprechenden Säure*[2]). Den Anlafs zu diesem nicht zum Ziele führenden Versuch gab die Collie'sche[3]) Camphersäureformel in aus dem Original näher zu ersehender Weise. *α-Bromisobutylessigsäureester*, $(CH_3)_2CH-CH_2-CHBr-CO_2C_2H_5$ [gewonnen aus Isobutylessigsäure nach der Hill-Volhard-Zelinsky'schen Methode, und ein Oel von angenehmem Fruchtgeruch bildend vom Siedepunkt 202 bis 204° (101° bei 24 mm)] reagirt mit Natriumacetessigester unter Bildung von *α-Acetyl-α₁-Isobutylbernsteinsäureester*, $(CH_3)_2CH-CH_2-CH(CO_2C_2H_5)-CH(COCH_3)CO_2C_2H_5$. Oel vom Siedepunkt 161 bis 163° (20 mm). Durch mehrtägiges Stehen seiner Lösung in concentrirter Schwefelsäure, Eintragen in Wasser und Ausziehen mit Aether wird daraus in geringer Menge ein Condensationsproduct, $C_{10}H_{14}O_4$, gewonnen, welches aus Benzol-Ligroin in kleinen Nadeln krystallisirt, bei 178 bis 179° schmilzt und sauren Charakter besitzt, aber durch Lösen in Kalilauge und Ansäuren mit Salzsäure in eine isomere Verbindung verwandelt wird, während es sich in Ammoniak und Soda ohne Veränderung löst. Mit Phenylhydrazin in eisessigsaurer Lösung entsteht ein hochmolekulares Derivat, welches aus Alkohol in glänzenden, bei 172° schmelzenden Nädelchen krystallisirt. Die isomere, anfangs ölige Verbindung $C_{10}H_{14}O_4$ schmilzt, aus Benzol krystallisirt, bei 141 bis 142°. Sie scheint eine einbasische Säure zu sein und wird von Phenylhydrazin nicht verändert.

C. Montemartini[4]). *Synthesen in der Adipinsäurereihe.* — Aus den Arbeiten von Bischoff, Auwers, V. Meyer u. A.,

---

[1]) Das erforderliche Citradibrombrenzweinsäureanhydrid wurde nach Michael (J. pr. Chem. [2] 52, 293) dargestellt. — [2]) A. a. O., S. 236—243. — [3]) JB. f. 1892; Ber. 25, 1115. — [4]) Gazz. chim. ital. 26, II, 259—290.

insbesondere aus der Untersuchung von Auwers über die Einwirkung von α-Bromisobuttersäureester auf Natriummethylmalonsäureester, hat sich ergeben, dafs bei derartigen Condensationen aufser den erwarteten zweibasischen Säuren noch andere entstehen, deren Bildung auf einen Wechsel in der Stellung des Halogenatoms in der substituirten Fettsäure hindeutet. Montemartini unternahm es, das bisher noch nicht studirte Verhalten der γ-substituirten Säuren gegen Malonsäureester und Alkylmalonsäureester in dieser Richtung, sowie in Bezug auf die Anhydridbildung der entstehenden Säuren zu untersuchen. Er wählte dazu den *γ-Chlorbuttersäureester*, welcher durch Einwirkung von Alkohol und Chlorwasserstoffgas auf γ-Chlorbutyronitril [gewonnen nach Gabriel[1]) aus Trimethylenchlorobromid und Cyankalium] dargestellt wurde. I. Durch Einwirkung von γ-Chlorbuttersäureester auf Malonsäureester bei Gegenwart von Natriumäthylat wurde der Ester $C_2H_5-CO_2-CH_2-CH_2-CH_2-CH(CO_2C_2H_5)_2$ als eine farblose Flüssigkeit erhalten vom Siedepunkt 175 bis 176° (18 mm) und der Dichte $d^{15^0} = 1{,}0726$, durch Verseifen desselben mit 25 proc. alkoholischer Kalilösung die Säure $CO_2H-CH_2-CH_2-CH_2-CH(CO_2H)_2$. Diese ist fast unlöslich in Benzin, sehr leicht löslich in Essigester und krystallisirt aus einem Gemisch beider Lösungsmittel in zu kleinen Kugeln vereinigten Nadeln, die gegen 130° unter Abgabe von Kohlensäure schmelzen. Das *Silbersalz*, $C_7H_7O_6Ag_3$, ist ein weifser, krystallinischer, in warmem Wasser etwas löslicher Niederschlag, das *Calciumsalz*, $(C_7H_7O_6)_2Ca_3 + 2\,H_2O$, ist in kaltem Wasser leichter löslich als in warmem. Durch Erhitzen der Säure auf 150° oder besser Destillation unter 10 mm Druck wurde gewöhnliche *Adipinsäure* (Schmelzpunkt 148°) erhalten. II. Durch Einwirkung von γ-Chlorbuttersäureester auf Methylmalonsäureester oder auch durch successive Einwirkung von Jodmethyl und γ-Chlorbuttersäureester auf Malonsäureester, stets in Gegenwart von Natriumäthylat, wird der Ester einer dreibasischen Säure, $C_{14}H_{24}O_6$, gewonnen, welcher bei 181 bis 183° (12 mm) übergeht. Die daraus abgeschiedene Säure, welche flüssig blieb, wurde sogleich durch Destillation im Vacuum in die zweibasische Säure $C_7H_{12}O_4$ übergeführt (*Silbersalz*, $C_7H_{10}O_4Ag_2$). Auch diese stellte eine dicke Flüssigkeit dar, die sich in jedem Verhältnifs mit Wasser, Benzin und Essigester mischen liefs. Bei längerem Stehen schieden sich aus ihr Krystalle ab. Die ersten Antheile erwiesen sich, entsprechend gereinigt, als Adipinsäure

[1]) JB. f. 1890, 1734.

(von der Unvollständigkeit der Methylirung herrührend), die folgenden als *α-Methyladipinsäure*, $C_7H_{12}O_4$ [1]), vom Schmelzpunkt 63 bis 64°. Der flüssig bleibende Antheil hatte ebenfalls die Zusammensetzung $C_7H_{10}O_4$, bestand also aus einer *isomeren Säure*. Da eine vollkommene Trennung beider Säuren durch Auskrystallisiren nicht möglich war, wurde sie auf dem von Auwers [2]) für die Trennung von Alkylbernsteinsäuren und Alkylglutarsäuren eingeschlagenen Wege versucht und zu diesem Zwecke das Säuregemisch (23 g) am Rückflufskühler mit Acetylchlorid (8 g) auf etwa 50° erwärmt bis zum Aufhören der Salzsäureentwicklung, 24 Stunden im Vacuum über Kalk gestellt, dann mit 20 ccm Benzin vermischt und fünfmal mit je 6 bis 7 g Wasser geschüttelt unter Vermeidung zu heftiger Bewegung. Das Verfahren beruht auf der verschiedenartigen Neigung der höheren zweibasischen Säuren zur Anhydridbildung resp. der verschiedenen Beständigkeit der Anhydride. Die wässrigen Auszüge gaben beim Verdampfen fast nur die feste Säure, die Benzinlösung nach dem Verdunsten des Benzins, Destillation im Vacuum und Wiederaufnehmen des Destillates mit Wasser die flüssige, unkrystallisirbare Säure. Der Versuch, die Constitution beider durch Oxydation mit Chromsäuremischung aufzuklären, führte zu keinem Resultat, insofern beide Bernsteinsäure, die flüssige daneben noch Ameisensäure, lieferten. Die feste Säure gab beim Erwärmen mit Acetylchlorid und folgender Destillation des Productes im Vacuum unter Abspaltung von Kohlensäure eine Verbindung von angenehmem mentholartigem Geruch, welche ein Methylpentamethylenketon zu sein scheint und näher untersucht werden soll [3]). Es scheint demnach vorübergehend ein Anhydrid gebildet zu werden. Die flüssige Säure geht anscheinend schon bei der Destillation im Vacuum theilweise in ein Anhydrid über, welches jedoch flüssig und nicht näher charakterisirbar ist; jedoch wurde bei der Behandlung desselben mit Anilin eine in Alkalien lösliche Anilsäure und ein darin unlösliches Anilid, beide freilich nur als unkrystallisirbare dicke Oele, erhalten. — Durch Erhitzen der Säuren $C_7H_{10}O_4$ mit Salzsäure bis auf 180° lassen sie sich nicht in einander überführen, sie sind also nicht stereoisomer. Für die flüssige Säure bleibt somit nur die Auffassung als *α-β*-Dimethylglutarsäure oder Methyläthylbernsteinsäure. Da die beiden bekannten Modificationen der letzteren feste Körper (von den Schmelzpunkten 169 bis 170°

[1]) Bone und Perkin, Chem. Soc. J. 67, 115. — [2]) Ann. Chem. 285, 220. — [3]) Siehe den folgenden Artikel.

und 84 bis 85°) sind, so entscheidet sich Montemartini für die erstere Annahme und findet sie bestätigt durch die *Synthese* der *α-β-Dimethylglutarsäure*. Hierzu wurde β-Methyllävulinsäureester, $CH_3-CO-CH(CH_3)-CH_2-CO_2C_2H_5$, mittelst Cyankalium und Salzsäure in das *Nitril* $CH_3-C(HO)(CN)-CH(CH_3)-CH_2-CO_2C_2H_5$ verwandelt, dieses mit Alkohol und Salzsäuregas in den Ester $CH_3-C(OH)(CO_2C_2H_5)-CH(CH_3)-CH_2-CO_2C_2H_5$ übergeführt und letzterer sogleich durch Kochen mit dem dreifachen Volum Jodwasserstoffsäure (Siedepunkt 127°) zu der α-β-Dimethylglutarsäure, $CH_3-CH(CO_2H)-CH(CH_3)CH_2-CO_2$, reducirt. Aus der öligen Säure schieden sich bei längerem Stehen einige Krystalle von Glutarsäure aus (Schmelzpunkt 97°), die Hauptmenge blieb flüssig und zeigte nach der Reinigung durch Kochen des Kaliumsalzes mit Kohle die Zusammensetzung $C_7H_{10}O_4$. Das *Calciumsalz* trocknet zu einer gummiartigen Masse ein; das *Silbersalz*, $C_7H_{10}O_4Ag_2$, ist ein krystallinischer, in siedendem Wasser etwas löslicher Niederschlag. Die Säure wird schon durch Destillation im Vacuum theilweise anhydrisirt, leichter durch Acetylchlorid; das Anhydrid giebt mit Anilin eine Anilsäure und ein Anilid, welche beide nicht fest werden. Was die Entstehung der flüssigen Säure aus Methylmalonsäureester und γ-Chlorbuttersäureester betrifft, so läfst sie sich vielleicht so erklären, dafs durch Austritt von Salzsäure aus letzterer vorübergehend Crotonsäureester, $CH_3-CH=CH-CO_2C_2H_5$, entsteht, der sich mit dem Natriummalonsäureester zu $CH_3-CH[-C(CH_3)(CO_2C_2H_5)_2]-CHNa-CO_2C_2H_5$ verbindet. Diese Umlagerung mufs durch die Methylgruppe des Methylmalonsäureesters bewirkt werden, denn mit Malonsäureester wird nur Adipinsäure erhalten, und ebenso entsteht ausschliefslich α-Methyladipinsäure, wenn man den aus Chlorbuttersäureester und Malonsäureester erhaltenen dreibasischen Ester $CO_2C_2H_5-(CH_2)_3-CH(CO_2C_2H_5)_2$ durch Natriummethylat und Jodmethyl methylirt, den Ester $CO_2C_2H_5-(CH_2)_3-C(CH_3)(CO_2C_2H_5)_2$, welcher bei 182 bis 185° (22 mm) siedet, verseift und die — feste — Tricarbonsäure der Destillation im Vacuum unterwirft. — III. Die Einwirkung von Natriumäthylmalonsäureester auf γ-Chlorbuttersäureester verläuft ganz analog der des Natriummethylmalonsäureesters. Der erhaltene Tricarbonsäureester, $CO_2C_2H_5-(CH_2)_3-C(C_2H_5)(CO_2C_2H_5)_2$, der bei 205 bis 208° (35 mm) überdestillirt, giebt verseift eine flüssige Tricarbonsäure. Durch Destillation derselben wird eine Dicarbonsäure $C_8H_{14}O_4$ (*Silbersalz* $C_8H_{12}O_4Ag_2$), erhalten, die nach Abscheidung einiger Krystalle von Adipinsäure flüssig bleibt. Durch Acetylchlorid läfst sie sich nach Art der methy-

lirten Säure (siehe oben) in eine feste α-Aethyladipinsäure (noch unrein bei 35 bis 40° schmelzend) und eine flüssige Säure trennen, die als α-Aethyl-β-Methylglutarsäure aufgefafst wird. Reine *α-Aethyladipinsäure*, $C_8H_{14}O_4$, wurde erhalten durch Aethylirung des Esters $CO_2C_2H_5-(CH_2)_3-CH(CO_2C_2H_5)_2$, Verseifung des entstandenen, bei 194 bis 196° (32 mm) siedenden Tricarbonsäureesters $CO_2C_2H_5-(CH_2)_3C(C_2H_5)(CO_2C_2H_5)_2$, und Destillation der — festen — Tricarbonsäure im Vacuum. Die α-Aethyladipinsäure schmilzt bei 46 bis 49° und siedet bei 225 bis 226° (20 mm). Sie wird aus Wasser krystallisirt erhalten, viel schwerer aus Benzin oder Essigester. Ihr *Calciumsalz* ist in Wasser sehr leicht löslich. Durch Chromsäure wird sie zu Bernsteinsäure oxydirt. Beim Erwärmen mit Acetylchlorid scheint ein Anhydrid zu entstehen; das Product giebt bei der Destillation im Vacuum Kohlensäure und einen mentholartig riechenden, in Wasser unlöslichen, mit Wasserdampf flüchtigen Körper, welcher wahrscheinlich ein Aethylenpentamethylenketon ist.

C. Montemartini[1]). Ueber das *Anhydrid der α-Methyladipinsäure* und über *2-Methylpentamethylenketon.* — Wird α-Methyladipinsäure[2]) am Rückflufskühler mit überschüssigem Acetylchlorid erwärmt, so entweicht reichlich Salzsäure. Der Rückstand enthält ein Anhydrid der α-Methyladipinsäure, welches jedoch nicht isolirt werden konnte; wird er unter vermindertem Druck weiter erhitzt, so entweicht Kohlensäure und ein mit Wasserdämpfen flüchtiges Destillat, welches besonders nach dem Behandeln mit kaltem Wasser einen erfrischenden Geruch besitzt. Dieser Körper, welcher auch mittelst Essigsäureanhydrid erhalten werden kann, ist wahrscheinlich *2-Methylpentamethylenketon*, $CH_3-\overline{CH-CH_2-CH_2-CH_2-CO}$, aus dem zuerst gebildeten Anhydrid, $CH_3-\overline{CH-CH_2CH_2CH_2-CO-O-CO}$, durch Abspaltung von Kohlensäure entstanden. Zur Vergleichung wurde das Keton durch Destillation von α-Methyladipinsäure mit Kalk unter Zusatz von Eisenfeile aus einer im Metallbade auf 400° erhitzten Retorte dargestellt; 23 g Säure gaben 7,5 g öliges Destillat, welches durch Destillation im Dampfstrom gereinigt wurde. Das so erhaltene Keton siedet bei 142 bis 144°, ist von frischem, an Menthol erinnerndem Geruch und etwas leichter als Wasser. Seine alko-

[1]) Accad. dei Linc. Rend. [5] 5, II, 228—231. — [2]) Daselbst [5] 4, II, 110; bezüglich der Versuche zur Darstellung des Adipinsäureanhydrids vergl. Auwers und N. Maju, Ber. 23, 101 und des Anhydrids der β-Methyladipinsäure Manasse und Rupe, Ber. 27, 1819.

holische, mit concentrirter Lösung von salzsaurem Semicarbazid und der äquivalenten Menge Natriumacetat versetzte Lösung gab beim Verdunsten das *Semicarbazon* $C_7H_{13}N_3O$, in kleinen, bei 171° schmelzenden Krystallen. Auf gleiche Weise wurden aus dem mittelst Acetanhydrid aus α-Methyladipinsäure erhaltenen Körper neben harzigen Substanzen einige bei 169° schmelzende Krystalle gewonnen.

W. A. Bone und W. H. Perkin jun. [1]). Bemerkung über die *$\alpha\alpha_1$-Dimethylglutarsäuren.* — Auwers und Thorpe [2]) haben gezeigt, dafs die von den Verfassern [3]) durch Hydrolyse des Reactionsproductes von α-Bromisobuttersäureester auf Natrium-α-cyanpropionsäureester in alkoholischer Lösung erhaltene $\alpha\alpha_1$-Dimethylglutarsäure vom Schmelzpunkt 105 bis 107° durch fractionirte Krystallisation des sauren Calciumsalzes in zwei Säuren zerlegt werden kann: aus dem leichter löslichen Antheil wird die (auch schon von Bone und Perkin beschriebene) *cis-$\alpha\alpha_1$-Dimethylglutarsäure* vom Schmelzpunkt 127° gewonnen, aus dem schwerer löslichen die *trans-$\alpha\alpha_1$-Dimethylglutarsäure* vom Schmelzpunkt 141°. Die Verfasser bestätigen diese Angabe. Zur Trennung der beiden Stereoisomeren benutzten sie die ebenfalls von Auwers und Thorpe herrührende Angabe, dafs die cis-Säure durch Acetylchlorid leicht anhydrisirt wird, nicht aber die trans-Säure. Die bei 105 bis 107° schmelzende Verbindung wurde mit ihrem halben Gewicht Acetylchlorid 10 Minuten lang gelinde erwärmt bis zur völligen Lösung und Aufhören der Salzsäureentwicklung, die Lösung dann über Kalihydrat im Vacuum zur Trockne verdunstet. Kaltes Benzol entzieht dem Rückstande das genannte Anhydrid, welches durch Krystallisation aus heisser Salzsäure in die bei 125 bis 127° schmelzende cis-Säure verwandelt wird. Der vom Benzol nicht gelöste Rückstand giebt, aus heifser Salzsäure krystallisirt, die bei 140 bis 141° schmelzende trans-Säure. Beide zu gleichen Theilen gemischt geben wieder die ursprüngliche, bei 105 bis 107° schmelzende Verbindung.

Étaix [4]). Beiträge zur Kenntnifs einiger zweibasischer Säuren. — Im Anschlufs an die Untersuchung von Auger [5]) hat Étaix unternommen, die Chloride und Anhydride der normalen *Adipinsäure*, *Pimelinsäure*, *Korksäure* und *Azelaïnsäure* zu unter-

[1]) Chem. Soc. J. 69, 268. — [2]) Ber. 28, 623; Ann. Chem. 285, 310. — [3]) Chem. Soc. J. 67, 416. — [4]) Ann. chim. phys. [7] 9, 356—409. — [5]) JB. f. 1891, 1576.

suchen. Besondere Schwierigkeiten machte die Beschaffung des nöthigen reinen Materials. 1. *Adipinsäure.* Die Säure wurde zuerst durch Oxydation von Hammeltalg mit Salpetersäure dargestellt und von der gleichzeitig gebildeten Bernsteinsäure zunächst durch Ausziehen mit Aether nach Arppe befreit, dann von den letzten Antheilen Bernsteinsäure vermittelst der verschiedenen Löslichkeit der Baryumsalze. 100 Thle. Wasser lösen bei

0°	10°	12°	20°	100°	
0,4212	0,4317	—	0,4182	0,1907	Thle. bernsteinsaures Ba.
—	—	12,04	—	7,07	„ adipinsaures Ba.

Da dies Verfahren jedoch eine schlechte Ausbeute gab und ebenso alle anderen noch beschriebenen, so wurde die erforderliche Adipinsäure schliefslich nach dem Vorgange von Brown und Walker[1]) durch Elektrolyse des Kaliumsalzes des sauren Adipinsäureesters gewonnen, auch dieses Salz nach der Vorschrift der genannten Autoren dargestellt, nachdem mehrere andere Darstellungsversuche fehlgeschlagen waren. *Adipylchlorid*, $COCl(CH_2)_4COCl$, bildet sich leicht durch Eintragen fein gepulverter Adipinsäure (14,4 g) in Phosphorpentachlorid (45 g) und Vollendung der sogleich eintretenden Reaction durch Erwärmen auf dem Wasserbade. Das Product wird unter vermindertem Druck fractionirt. Das Adipylchlorid siedet unter 11 (18) mm Druck bei 125 bis 128° (130 bis 132°) unter geringer Zersetzung. *Adipinsäureanhydrid*, welches sich bei der Destillation der Adipinsäure bekanntlich nicht bildet, konnte sowohl durch Einwirkung von Adipylchlorid (mit etwas Aether verdünnt) auf trocknes adipinsaures Natron, als auch durch Erwärmen von Adipinsäure mit Acetylchlorid auf dem Wasserbade erhalten werden. Im ersten Falle wurde die Reaction durch ein- bis zweistündiges Erhitzen auf 170° am Kühlrohr vollendet, der Rückstand mit kochendem Benzol ausgezogen, aus welchem das Anhydrid beim Erkalten in gelblichen, aus mikroskopischen Nadeln gebildeten Warzen auskrystallisirt. Es schmilzt bei 95 bis 100°. Die zweite Reaction verläuft träge und giebt eine schlechte Ausbeute an unreinem Product. *Diphenyl-1-6-Hexandion-1-6*, $C_6H_5CO(CH_2)_4COC_6H_5$, wurde durch Einwirkung von Aluminiumchlorid auf eine Mischung von Adipylchlorid (5 g) und Benzol (100 g), Zersetzung des Productes durch salzsäurehaltiges Wasser, Abdestilliren der abgehobenen und gewaschenen

[1]) JB. f. 1890, 1514.

Benzolschicht und Krystallisation des Rückstandes aus kochendem Alkohol in feinen Nadeln vom Schmelzpunkt 102 bis 103° erhalten. Durch Erwärmen ihrer alkoholischen Lösung mit Hydroxylamin wird das *Dioxim*, $C_6H_5C(NOH)-(CH_2)_4-C(NOH)C_6H_5$, erzeugt, welches eine gelbe, blättrige Krystallmasse vom Schmelzpunkt 216 bis 218° bildet. Mit überschüssigem Ammoniak zersetzt sich Adipylchlorid unter Bildung von *Adipinsäurediamid*, $NH_2CO(CH_2)_4CONH_2$. Ein Versuch, das letztere durch Elektrolyse von succinaminsaurem Kali zu erhalten, schlug fehl. Der Schmelzpunkt der *Succinaminsäure* wurde hierbei zu 154° bestimmt. Als in eine Lösung von Adipinsäureanhydrid in wasserfreiem Benzol trocknes Ammoniak eingeleitet wurde, in der Absicht, das Imid der Adipinsäure zu gewinnen, schied sich eine breiige Masse aus, die nach der Entfernung des Benzols mit Sodalösung behandelt wurde. Hierbei blieb Adipinamid (Schmelzpunkt 220°) ungelöst, während aus der Lösung durch Salzsäure *Adipaminsäure* [1]), $NH_2CO(CH_2)_4COOH$, gefällt wurde. Diese krystallisirt aus Wasser in mikroskopischen Nadeln vom Schmelzpunkt 125 bis 130°. 2. Die Untersuchung der *Pimelinsäure* scheiterte an der Schwierigkeit der Beschaffung des Materials. 3. Zur Darstellung von *Korksäure* diente die Oxydation des Ricinusöls mit Salpetersäure. Zur Trennung von gleichzeitig gebildeter Azelaïnsäure wurde das Rohproduct in Ammoniak gelöst und mit Chlorcalcium partiell gefällt (125 g wasserfreies Chlorcalcium auf 500 g rohe geschmolzene Säure). Der Niederschlag besteht hauptsächlich aus azelaïnsaurem Kalk, enthält aber auch korksauren; man scheidet aus ihm die Säuren ab, kocht mit Wasser und überschüssigem Magnesiumcarbonat, filtrirt und verdunstet zur Krystallisation. Es krystallisirt zuerst azelaïnsaure Magnesia; die Mutterlauge wird mit Salzsäure gefällt und die Fällung mit dem Rückstande der Aetherauszüge (s. w. unten) vereinigt. Das Filtrat von der Chlorcalciumfällung wird kochend mit Salzsäure zersetzt und das abgeschiedene Säuregemisch (Schmelzpunkt 130 bis 132°) mit dem 10 fachen Gewicht Aether erschöpft, wobei reine Korksäure zurückbleibt, die, aus siedendem Wasser krystallisirt, bei 140° schmilzt. Die ätherischen Abzüge werden abdestillirt, der Rückstand in Ammoniak gelöst und mit der Hälfte seines Gewichts Chlorcalcium gefällt, im Uebrigen wie vorhin verfahren. Ausbeute an Korksäure 15 Proc. des Ricinusöls. *Suberylchlorid*, $COCl(CH_2)_6COCl$, wird wie Adipylchlorid bereitet. Es siedet unter geringer Zer-

[1]) Die Stickstoffbestimmung ergab allerdings 11,0 Proc. statt 9,65.

setzung bei 162 bis 163° (15 mm). *Korksäureanhydrid* ist schon von Anderlini[1]) sowohl durch Destillation der Korksäure als durch Erwärmen mit Acetylchlorid erhalten worden (Schmelzpunkt 62 bis 63°). Étaix erhielt es aufser auf letztere Art auch aus korksaurem Natron und Suberylchlorid und beschreibt es als warzige, aus mikroskopischen Nadeln bestehende Masse vom Schmelzpunkt 65 bis 66°. *Diphenyl-1-8-octandion (1-8-Dibenzoylhexan)*, $C_6H_5.CO(CH_2)_6COC_6H_5$, wird analog der Hexanverbindung dargestellt und bildet ein mikrokrystallinisches Pulver vom Schmelzpunkt 83 bis 85°. Dasselbe gilt von dem *Dioxim*[2]), $C_6H_5-C(NOH)(CH_2)_6C(NOH)C_6H_5$, welches blättrige Krystalle bildet und bei 192 bis 193° schmilzt. *Benzoylheptylsäure*, $C_6H_5CO(CH_2)_6COOH$, entsteht als Nebenproduct bei der Darstellung des Dibenzoylhexans und wird aus den alkalischen Waschwässern desselben beim Ansäuern gefällt. Die Säure krystallisirt aus sehr wasserhaltigem Alkohol in glänzenden, in Wasser sehr schwer löslichen Krystallblättchen vom Schmelzpunkt 78°. *Suberamid*, $NH_2CO-(CH_2)_6CONH_2$, durch Behandlung von Suberylchlorid mit Ammoniak erhalten, krystallisirt aus Wasser in nadelförmigen, bei 216° schmelzenden Prismen, wenig löslich in kaltem Wasser, leichter in kochendem. Auch das Verhalten von Korksäureanhydrid gegen trocknes Ammoniak ist wie das des Adipinsäureanhydrids; neben Suberamid bildet sich *Suberaminsäure*, die aus Wasser in Nadeln vom Schmelzpunkt 125 bis 127° krystallisirt, wenig löslich in kaltem Wasser, leichter in kochendem. 4. *Azelaïnsäure.* Als Material wurde die bei der Oxydation des Ricinusöls gewonnene Säure (siehe oben) verwendet, welche nach der Untersuchung von Goldsobel[3]) über die Spaltung der Ricinusölsäure als normal anzusehen ist. Das *Azelaylchlorid*, $C_7H_{14}(COCl)_2$, wird wie die vorstehenden Chloride dargestellt. Es ist eine farblose Flüssigkeit, die unter Zersetzung bei 165° (13 mm) resp. 180 bis 183° (35 mm) siedet. *Azelaïnsäureanhydrid*, $(CH_2)_7(CO)_2O$, mit Acetylchlorid dargestellt, schmolz bei 56 bis 57°, aus dem Chlorid und azelaïnsaurem Natron bereitet bei 54 bis 56° und bildete rundliche, aus mikroskopischen Nadeln gebildete Krystalle [Anderlini[4]) hat den Schmelzpunkt 52 bis 53° angegeben]. *Dibenzoylheptan*, $(CH_2)_7(COC_6H_5)_2$, aus Alkohol krystallisirt, schmilzt bei 14°. Das daraus dargestellte *Dioxim* ist eine gelbliche, zähe Masse. Das *Diamid*, $(CH_2)_7(CONH_2)_2$, aus dem Chlorid und

[1]) Gazz. chim. ital. 24, I, 474. — [2]) In einer zweiten angegebenen Vorschrift ist das Hydroxylamin ausgelassen. — [3]) Ber. 27, 3121. — [4]) A. a. O.

Ammoniak unter Kühlung mit Eis dargestellt, scheidet sich aus heifser, wässriger Lösung als krystallinisches Pulver vom Schmelzpunkt 172° aus. *Azelaminsäure*, $(CH_2)_7(COOH)CONH_2$, neben dem Amid durch Einwirkung von Ammoniakgas auf eine Benzollösung des Anhydrids entstehend, bildet ein krystallinisches, aus Nadeln bestehendes Pulver, welches bei 85 bis 86° und nach dem Waschen mit Aether zur Entfernung von Azelaïnsäure bei 93 bis 95° schmilzt. Auch *Sebacinsäureanhydrid* giebt mit Ammoniakgas kein Imid, sondern ein Gemenge von *Diamid* (Schmelzpunkt 208°) und *Sebaminsäure*, $(CH_2)_8(COOH)CONH_2$, vom Schmelzpunkt 170°. — Den Schlufsfolgerungen sei Nachstehendes entnommen. Die beschriebenen Chloride der Adipin-, Kork- und Azelaïnsäure sind symmetrisch constituirt, weil sie Diketone und diesen entsprechende Dioxime geben. Diese Diketone sind gegen siedende Kalisäure beständig. Auch die Diamide sind symmetrisch. Die beschriebenen Anhydride haben grofse Neigung zur Rückbildung der Säure und müssen daher mit absolut wasserfreien Lösungsmitteln behandelt werden. Diese Neigung nimmt ab mit steigender Kohlenstoffatomzahl. Dafs die Imide nicht erhalten werden konnten, beweist noch nicht, dafs sie sich nicht bilden, sie können sich unter den Bedingungen der Reaction weiter zersetzt haben. Schliefslich werden die Dicarbonsäuren nach ihrem Verhalten bezüglich der Anhydridbildung in drei Gruppen angeordnet: 1. Solche, welche überhaupt kein Anhydrid bilden: Oxalsäure, Malonsäure und Alkylmalonsäuren. 2. Solche, welche sehr leicht, d. h. schon beim Destilliren, Anhydrid bilden, besonders mit steigender Alkylirung: Bernsteinsäure und Alkylbernsteinsäuren. 3. Solche, deren Anhydrid nur auf Umwegen erhalten ist: Glutar-, Adipin-, Kork-, Azelaïn- und Sebacinsäure.

Körner und A. Menozzi [1]). Einwirkung des Dimethylamins auf Fumarsäure- und Maleïnsäuredimethylester. — Diese Reaction verläuft analog der Einwirkung des Monomethylamins [2]). Fumarsäureester (15 g) wurde mit einer 30 proc. alkoholischen Lösung von Dimethylamin (45 g) drei Tage lang auf 105 bis 110° erwärmt, dann auf dem Wasserbade abdestillirt und der Rückstand in den Vacuumexsiccator gebracht. Es bilden sich harte Krystallwarzen von Tetramethylasparagin; die ölige Mutterlauge löst sich in Aether; die ätherische Lösung enthält, nach Abscheidung einer kleinen Menge Tetramethylasparagin, Dimethylasparaginsäurediäthylester und etwas unveränderten Fumarsäureester. *Tetramethyl-*

---

[1]) Accad. dei Lincei Rend. [5] 5, I, 456—459. — [2]) JB. f. 1890, 1415.

asparagin, $(CH_3)_2N-CO-CHN(CH_3)_2-CH_2-CO_2H$, krystallisirt aus absolutem Alkohol, in dem es sich leicht löst, in langen, zerfliefslichen Nadeln vom Schmelzpunkt 104° und wird aus seiner alkoholischen Lösung durch Aether gefällt. Beim Erwärmen mit Barythydrat entweicht Dimethylamin unter Bildung von dimethylasparaginsaurem Baryt. *Dimethylasparaginsäureäthylester*, $C_{10}H_9NO_4$, wird aus der obigen ätherischen Lösung erhalten durch Ausschütteln mit verdünnter Schwefelsäure bei 0°, Waschen der sauren Lösung mit Aether, Alkalisiren derselben mit Kali unter Vermeidung von Erwärmung und Aufnehmen des sich abscheidenden Oeles mit Aether. Der Ester ist ein stark lichtbrechendes Oel von der Dichte $d^{0^0}_{0^0} = 1,0418$, $d^{15^0}_{0^0} = 1,0306$, $d^{50^0}_{0^0} = 0,9702$, von schwachem Geruch, sehr wenig löslich in Wasser, sehr leicht in verdünnten Säuren und daraus durch Alkalien fällbar. Zur Verseifung wird der Ester mit der äquivalenten Menge Barytwasser geschüttelt und das in kleinen Nadeln abgeschiedene Baryumsalz durch Schwefelsäure zersetzt. Die *Dimethylasparaginsäure*, $C_6H_{11}NO_4$, krystallisirt in grofsen, durchsichtigen Prismen, die nach Artini zum monoklinen System gehören. $a:b:c = 1,2141 : 1:0,6340$. $\beta = 78^0 19'$. Beobachtete Formen: (100) (001) (201) (011) (211). Winkel (100):(101) = 78° 19', (100):(110) = 49° 56', (101):(011) = 31° 50'. Krystalle verlängert nach (001). Leicht spaltbar nach (201). Optische Axenebene (010). Sie ist in kaltem Wasser wenig löslich, löslich in verdünnten Säuren und Alkalien. Die sauren Salze von K, Na, Ba, Ca sind krystallinisch, aber äusserst leicht löslich und zerfliefslich. Ihre Lösung wird durch Kupfersalze dunkelblau gefärbt; nach einiger Zeit scheiden sich längliche, hellblaue, mikroskopische Täfelchen ab. *Maleïnsäureester* giebt mit Dimethylamin dieselben Producte und wird noch leichter angegriffen. Wird der so erhaltene Dimethylasparaginsäureester (Dimethylaminbernsteinsäureester) in überschüssiger Schwefelsäure gelöst und die Lösung gekocht, so trübt sie sich und trennt sich in zwei Schichten, von denen die stärkere, lichtbrechende, reiner Fumarsäurediäthylester ist. Auf diesem Wege kann man die Maleïnsäure quantitativ in Fumarsäure umwandeln.

A. Piutti und E. Giustiniani [1]). Ueber Maleïnsäurederivate einiger Amine der Fettreihe. — Giustiniani [2]) hatte durch Erhitzen von saurem, äpfelsaurem Methylamin eine bei 90 bis 92° schmelzende Substanz und daraus durch Alkalien eine bei 149°

---

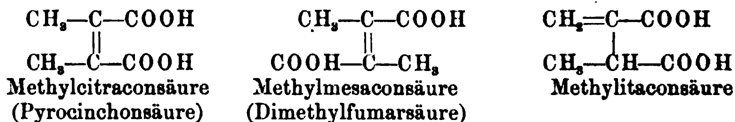
[1]) Gazz. chim. ital. 26, I, 431—440. — [2]) JB. f. 1892, 1777.

schmelzende Säure, $C_5H_7NO_3$, erhalten und diese beiden Substanzen als *Methylfumarimid* resp. *Methylfumaraminsäure* interpretirt. W. Körner und A. Menozzi[1]), welche durch Einwirkung von Jodmethyl auf Dimethylasparagin eine bei 208° schmelzende *Methylfumaraminsäure* erhielten, haben die Richtigkeit der Giustiniani'schen Beobachtung angezweifelt. Die Verfasser haben deshalb die Zersetzungsmethode des sauren, äpfelsauren Methylamins (und Aethylamins) nochmals untersucht und bestätigen den früheren Befund, fassen aber die bei 149° schmelzende Säure nun als *Methylmaleïnaminsäure* auf, weil sie bei der Einwirkung von Methylamin auf Maleïnsäureanhydrid entsteht. (Bei dem Versuch, die sogenannte Methylfumaraminsäure durch Einwirkung von Methylamin auf sauren Fumarsäureester[2]) zu erhalten, wurde an ihrer Stelle *Methylasparaginäthylestersäure* erhalten und in Form ihres *Kupfersalzes*, $(C_7H_{12}NO_4)_2Cu + 2H_2O$, — kleiner, blauer Krystalle, die sich auf Zusatz von Kupferacetat zur Lösung der Estersäure bilden — identificirt. Die freie Methylasparaginsäure schmolz bei 133 bis 134°[3]). Um die Methylmaleïnsäure, $C_5H_7NO_3$, zu erhalten, giefst man eine absolut-alkoholische Lösung von 1 Mol. Methylamin langsam zu einer Lösung von Maleïnsäureanhydrid in Benzol, worauf sie sich krystallisirt abscheidet. Sie löst sich in Wasser, leichter in Alkohol, wenig in Aether, sehr leicht in Essigsäure, giebt ein lichtempfindliches Silbersalz und addirt Brom. In Alkalien löst sie sich in der Kälte unverändert, beim Kochen damit entsteht unter Entweichen von Methylamin *Fumarsäure*; wird sie aber mit Barythydrat kochend zersetzt und der Baryt durch Schwefelsäure entfernt, so krystallisirt aus dem concentrirten Filtrat *Maleïnsäure*. Bei der trocknen Destillation der Säure entsteht ein Destillat des bei 90 bis 92° schmelzenden Körpers (siehe S. 800) $C_5H_5NO_2$, der durch Behandlung mit Alkali wieder in Methylmaleïnaminsäure übergeht. — Aethylamin verhält sich gegen Maleïnsäureanhydrid ebenso wie Methylamin, es entsteht die bei 126° schmelzende *Aethylmaleïnaminsäure*, $C_6H_9NO_3$, (früher Aethylfumaraminsäure genannt) und durch deren trockne Destillation das bei 45,5° schmelzende *Aethylmaleïnimid*, $C_6H_7NO_2$, (früher Aethylfumarimid), welches sich auch gegen Kalilauge und Barythydrat wie die Methylverbindung verhält (siehe oben). Das Verhalten des Maleïnsäureanhydrids gegen Benzylamin ist das-

[1]) Gazz. chim. ital. 25, 97. — [2]) Zur Gewinnung desselben erhitzt man Fumarsäure mit absolutem Alkohol mehrere Stunden auf 110° (bei 120° — wie Laubenheimer vorschreibt — entsteht hauptsächlich Fumarsäurediäthylester). — [3]) Körner und Menozzi, JB. f. 1890, 1416.

selbe, es entsteht die bei 138° schmelzende *Benzylmaleïnaminsäure*, $C_{11}H_{11}NO_3$, (früher „Benzylfumaraminsäure") und durch deren trockne Destillation das bei 67,5° schmelzende *Benzylmaleïnimid*, $C_{11}H_9NO_2$, (früher „Benzylfumarimid"). Letzteres kann auch aus der Säure durch Einwirkung von Acetylchlorid in der Kälte erhalten werden, während die entsprechenden Verbindungen der fetten Amine hiermit harzige Producte geben. Die Aethylmaleïnaminsäure verbindet sich leicht mit Brom (in Eisessig) zu farblosen, glänzenden, gegen 80° schmelzenden Prismen. Mit Alkohol und Salzsäure wird daraus leicht der *Aethylester* erhalten, welcher aus Aether in dünnen Blättchen vom Schmelzpunkt 140 bis 141° krystallisirt.

R. Fittig[1]). Umlagerungen bei den ungesättigten Säuren. Ueber die Isomeren der Pyrocinchonsäure. — Fittig fand, dafs die Angabe von Delisle[2]), Pyrocinchonsäure werde selbst bei 18stündigem Erhitzen mit 20proc. Natronlauge nicht verändert, vollkommen unrichtig ist. Wird die nach 8- bis 10stündigem Kochen durch Ansäuern und Ausäthern erhaltene Substanz durch Wasserdampf von unverändertem Anhydrid befreit, so bleiben zwei Säuren $C_6H_8O_4$ im Rückstand, die durch Umkrystallisiren aus Wasser getrennt werden können. Die *schwerer lösliche Säure* bildet lange, federförmig gruppirte Nadeln, die bei 240° schmelzen und schon darunter sublimiren. Ihr *Baryumsalz* ist leicht löslich und krystallisirt aus heifser Lösung in farblosen Nadeln Hiernach dürfte sie die so lange vergeblich gesuchte *Dimethylfumarsäure* (Methylmesaconsäure) sein. Die *leichter lösliche* Säure krystallisirt in harten, ringsum ausgebildeten, mefsbaren (monoklinen?) Krystallen, sie schmilzt unter partieller Zersetzung bei 150 bis 151° und zerfällt beim Destilliren glatt in Wasser und Pyrocinchonsäure. Ihr *Baryumsalz*, $C_6H_6O_2Ba . H_2O$, ist in Wasser, besonders heifsem, sehr schwer löslich. Hiernach dürfte die Säure als Methylitaconsäure aufzufassen sein. Auch hier existiren also die drei Isomeren



Th. Purdie und G. D. Lander[3]). Vorläufige Mittheilung über die Einwirkung von Alkyljodiden auf äpfelsaures Silber. —

[1]) Ber. 29, 1842—1843. — [2]) JB. f. 1892, 1803. — [3]) Chem. News 74, 290.

Die nähere Untersuchung der in der Mittheilung von Purdie und Williamson[1]) erwähnten, etwa 20 Proc. betragenden Beimischung, die in dem aus äpfelsaurem Silber und Isopropyljodid bereiteten Isopropylester enthalten ist, hat ergeben, dafs sie aus *Isopropyläpfelsäureisopropylester* besteht, so dafs bei jener Reaction auch ein Theil des Hydroxylwasserstoffs der Aepfelsäure durch das Alkyl ersetzt ist. Der neue Ester hat eine sehr starke Linksdrehung (— 57,08°), wodurch sich das abnorme Drehungsvermögen des (unreinen) Aepfelsäureisopropylesters erklärt[2]). Hiernach schien es möglich, dafs die höhere Drehung auch der anderen, nach der Silbermethode dargestellten Ester der Aepfelsäure auf der Beimischung solcher Oxyalkylester beruht, um so mehr, als es nicht gelungen war, die Gegenwart racemischer Ester in den nach der Säuremethode dargestellten nachzuweisen[1]). Eine Reinabscheidung solcher Oxyester gelang zwar bisher noch nicht, aber aus einem in gröfserem Mafsstabe nach der Silbermethode dargestellten Aepfelsäureäthylester mit der Drehung — 13,93° konnte in der That durch fractionirte Destillation und partielle Verseifung — die zur Isolirung des Isopropyläpfelsäureisopropylesters angewandte Methode — ein etwa 3° niedriger siedender Ester isolirt werden, mit der Drehung — 20°, während die höher siedende Fraction die Drehung — 12,26° zeigte. Dadurch gewinnt es an Wahrscheinlichkeit, dafs die nach der Silbermethode dargestellten Ester der Oxysäure sämmtlich unrein sind.

G. Henderson und J. M. Barr[3]). The Action of certain acidic oxides on salts of hydroxyacids. — Die Verfasser haben früher[4]) Verbindungen beschrieben, die aus Antimonoxyd und saurem äpfelsaurem resp. saurem schleimsaurem Kali erhalten wurden. Sie haben jetzt ihre Versuche auf arsenige Säure, Molybdän- und Wolframsäure einerseits und einige andere Oxysäuren andererseits ausgedehnt. Antimonoxyd löst sich bei längerem Erhitzen in einer Lösung von primärem, äpfelsaurem Ammoniak unter Bildung eines Salzes, $2\,Sb_2O(C_4H_4O_5NH_4)_4 + Sb_2O(C_4H_5O_5)_4 + 20\,H_2O$[5]), welches grofse, farblose Krystalle bildet und sich leicht in Wasser, mäfsig in verdünntem Alkohol löst. Es verliert das Krystallwasser im Vacuum über Schwefelsäure und wird bei 115°, sowie beim Kochen seiner wässrigen Lösung zersetzt. Antimon-

[1]) Dieser JB., S. 735. — [2]) Auch die Ba-, Ca- und K-Salze der Estersäure sind analysirt, sowie ihr Drehungsvermögen in wässriger Lösung untersucht. — [3]) Chem. Soc. J. 69, 1451—1457. — [4]) Daselbst 67, 1030. — [5]) Auch das Kaliumsalz entspricht besser der Formel $2(Sb_2O)(C_4H_4O_5K)_4 + Sb_2O(C_4H_5O_5)_4 + 7\,H_2O$, als der früher gegebenen.

oxyd löst sich ebenso auch in kochender Lösung von saurem Natriummalat, das Product fällt durch Zusatz von Alkohol als ein dicker, unkrystallisirbarer Syrup aus. Arsenige Säure löst sich in den primären Malaten von Kalium, Ammonium und Natrium reichlich auf, doch konnten keine festen Verbindungen erhalten werden. Als dieselbe mit einer Lösung des primären äpfelsauren Ammoniaks einige Zeit gekocht war, wurden nach dem Auskrystallisiren des überschüssigen Anhydrids durch Zusatz von Alkohol Krystalle abgeschieden, welche 12 bis 13 Proc. Arsenik enthielten (die der Antimonverbindung entsprechende Arsenverbindung müfste 17,37 Proc. Arsen enthalten) und sich ziemlich leicht in kaltem Wasser lösten, aber bei der Reinigung zersetzt wurden. — Kocht man *Antimonoxyd* einige Tage mit einer Lösung von primärem *schleimsaurem Ammoniak* und engt ein, so scheidet sich ein Pulver ab, das, aus heifsem Wasser umkrystallisirt, der Formel $2\,SbO(NH_4)C_6H_8O_8 + NH_4C_6H_9O_8 + 7\,H_2O$ entspricht. Bei fortgesetztem Umkrystallisiren ändert sich jedoch die Zusammensetzung, bis sie der Formel $SbO(NH_4)C_4H_8O_8 . 3\,H_2O$ entspricht; diese Verbindung ist ein feines, krystallinisches Pulver, schwer löslich in kaltem Wasser, leichter in heifsem. Das entsprechende *Natriumsalz*, $SbONaC_4H_3O_8 . 3\,H_2O$, wird schon durch zweimaliges Umkrystallisiren des Rohproductes erhalten und ist leichter löslich als das Kalium- und Ammoniumsalz, denen es im Uebrigen gleicht. Aus seiner Lösung wird durch Chlorbaryum eine entsprechende Baryumverbindung gefällt, die sich beim Kochen mit Wasser zersetzt. Aus arseniger Säure und saurem schleimsaurem Natron oder Ammoniak konnten keine bestimmten Verbindungen erhalten werden. Ebensowenig mit Antimonoxyd oder arseniger Säure und den Alkalisalzen der Milchsäure, Mandelsäure, Salicylsäure oder Gallussäure. Dagegen löst sich *Molybdäntrioxyd* in siedender Lösung von saurem weinsaurem Natron; aus der concentrirten Lösung wird durch Alkohol ein krystallinisches Salz, *molybdänweinsaures Natron*, gefällt, das, durch mehrmaliges Lösen in Wasser und Fällen mit Alkohol gereinigt, der Formel $MoO_2(C_4H_4O_6Na)_2 . 3\,H_2O$ entspricht. Es ist ein krystallinisches Pulver, leicht löslich in Wasser, wenig in verdünntem Alkohol. Am Licht oder bei 90° zersetzt es sich unter Bräunung (das Krystallwasser entweicht schon im trocknen Vacuum). Die wässrige Lösung wird bei anhaltendem Kochen blau (Reduction der Molybdänsäure), durch Mineralsäuren oder Alkalien wird sie zersetzt. Mit *Kaliumbitartrat* wird in derselben Weise ein gelatinöser Niederschlag erhalten, der innerhalb der Flüssigkeit

allmählich krystallinisch wird, mit *Ammoniumbitartrat* nur ein amorpher. Zur Darstellung von *wolframweinsaurem Natron*, $WO_2(C_4H_4O_6Na)_2 . 5 H_2O$, mufs Wolframsäure mit *überschüssigem* Natriumbitartrat gekocht werden, weil sonst Zersetzung unter Blaufärbung eintritt. Das Salz wird nach dem Auskrystallisiren dieses Ueberschusses durch Alkohol als Syrup gefällt, der später krystallisirt. Durch Wiederholung dieser Operation wird es in Blättern erhalten, die sich in Wasser leicht, in verdünntem Alkohol wenig lösen und das Krystallwasser bei 100° unter beginnender Zersetzung verlieren. Die Lösung wird durch Alkalien sowie Mineralsäuren zersetzt. Das entsprechende *Kaliumsalz*, $WO_2(C_4H_4O_6K)_2 . 4\frac{1}{2} H_2O$, ist ein krystallinisches, in kaltem Wasser wenig lösliches Pulver. Das *Ammoniumsalz* entspricht annähernd der Formel $WO_2(C_4H_4O_6NH_4)_2 . 2 H_2O$; das *Baryumsalz*, $WO_2(C_4H_4O_6)_2Ba$, ist ein unlöslicher Niederschlag.

W. O. Emery[1]). Ueber zwei neue Ketodicarbonsäuren. — Wird α-Acetyltricarballylsäureester[2]) mit dem doppelten Volumen Salzsäure (spec. Gewicht 1,11) so lange am Rückflufskühler gekocht, bis sich keine Kohlensäure mehr durch Barytwasser nachweisen läfst, und dann auf dem Wasserbade zum Syrup eingedampft, so erstarrt der Rückstand beim Erkalten zu einer Krystallmasse von *Acetonylbernsteinsäure*, $CH_3-CO-CH_2-CH(COOH)-CH_2COOH$. Die Bildung erfolgt nach der Gleichung: $CH_3-CO-CH(CO_2R)-CH(CO_2R)-CH_2-CO_2R + 3 H_2O = CH_3-CO-CH_2-CH(CO_2H)-CH_2CO_2H + 3 ROH + CO_2$. Die zweimal aus Wasser umkrystallisirte Säure schmilzt bei 107°. Ihr *Silbersalz*, $C_7H_8O_5Ag_2$, fällt aus dem neutralen Ammoniumsalz durch Silbernitrat als gelatinöser, beim Trocknen hornartig werdender Niederschlag. Das *Baryumsalz*, $C_7H_8O_5Ba$, wird durch Verdunsten seiner Lösung in aus Prismen bestehenden Warzen, aus verdünntem Alkohol als feines, krystallinisches, aus mikroskopischen, sehr dünnen Plättchen bestehendes Pulver gewonnen. Bei 12 mm Druck auf 200° erhitzt, zerfällt die Säure in Wasser und überdestillirendes *Acetonylbernsteinsäureanhydrid*, $C_5H_8O_4$. Es löst sich leicht in Chloroform und scheidet sich daraus bei Zusatz von Schwefelkohlenstoff bis zur beginnenden Trübung in kleinen, weifsen Prismen vom Schmelzpunkt 95° aus. In heifsem Wasser löst sich das Anhydrid ziemlich leicht und geht dabei glatt in die freie Säure über. In derselben Weise wird aus β-Acet-Tricarballylsäureester[3]) *β-Acet-*

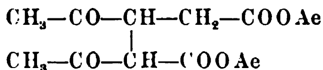
---

[1]) J. pr. Chem. [2] 53, 303—307. — [2]) JB. f. 1890, 1653. — [3]) Daselbst, S. 1652.

glutarsäure, $CH_2(CO_2H)$–$CH(CO–CH_3)$–CH_2–CO_2H, erhalten nach der Gleichung CH_2–(CO_2R)–$C(CO–CH_3)(CO_2R)$–CH_2–CO_2R + 3 H_2O = $CH_2(CO_2H)$–$CH(COCH_3)$–CH_2CO_2H + 3 ROH + CO_2, jedoch in Form ihres *Anhydrids*, $C_7H_8O_4$, welches bei 102° schmelzende Nadeln bildet und bei mehrstündigem Erhitzen seiner wässrigen Lösung auf dem Wasserbade nicht vollständig in die freie Säure übergeht. Auch aus Methyl- und Aethylalkohol krystallisirt es unverändert. Das *Silbersalz der β-Acetylglutarsäure*, $C_7H_8O_5Ag_2$, ist ein gelatinöser Niederschlag. Das *Baryumsalz* wird aus verdünntem Alkohol als $C_7H_8O_5Ba$ + 3 H_2O erhalten; über Schwefelsäure wird es wasserfrei.

W. O. Emery [1]). Zur Einwirkung von β-Bromlävulinsäureester auf Natriummalonsäureester. Hierbei entsteht nicht, wie Conrad und Guthzeit [2]) angaben, α-Carboxyl-β-Acetylglutarsäure, CH_3–CO–$CH(CH_2$–$COOH)$–$CH(COOH)_2$, und daraus durch CO_2-Abspaltung β-Acetylglutarsäure, CH_3–CO–$CH(CH_2COOH)_2$, sondern *Acetonylcarboxybernsteinsäureester*, CH_3–CO–CH_2–$CH(CO_2R)$–$CH(CO_2R)_2$, eine bei 188° (11 mm Druck) siedende Flüssigkeit vom spec. Gewicht $d\frac{20}{4}$ = 1,1322 und hieraus durch Erhitzen mit Salzsäure die vorhin beschriebene *Acetonylbernsteinsäure*, deren Schmelzpunkt auch hier zu 107° gefunden wurde. Der Bromlävulinsäureester verhält sich also, obwohl er das Brom wirklich in β-Stellung enthält [3]), wie ein α-Derivat. Emery erklärt den Procefs, indem er annimmt, dafs aus dem Bromlävulinsäureester zuerst *Acetacrylsäureester* entsteht: CH_3–CO–CHBr–CH_2–CO_2R = CH_3–CO–CH=CH–CO_2R + HBr, und dafs dieser dann auf *Natriummalonsäureester* nach der Gleichung reagirt: CH_3–CO–CH=CH–CO_2R + $NaCH(CO_2R)_2$ = CH_3–CO–CHNa–$CH(CO_2R)$–$CH(CO_2R)_2$. In der That findet letztere Reaction zwischen den beiden Substanzen statt. Auch aus *Natriumacetessigester* und *Acetacrylsäureester* bildet sich ein schön krystallisirender Ester, $C_{13}H_{20}O_6$.

W. O. Emery [4]). Zur Einwirkung von Natriumacetessigester auf β-Bromlävulinsäureester. Knorr [5]) hatte durch diese Reaction einen flüssigen Körper erhalten, den er als *α-β-Diacetglutarsäureester*,



[1]) J. pr. Chem. [2] 53, 308—312. — [2]) JB. f. 1884, 1142. Ebenso aus β-Chlorlävulinsäureester. JB. f. 1886, 1363. — [3]) Wolff, JB. f. 1885, 1381. — [4]) J. pr. Chem. 53, 557—560. — [5]) JB. f. 1886, 1656.

auffaſste. Auf Grund des in dem vorigen Referat besprochenen Befundes über die Einwirkung von Natriummalonsäureester auf β-Bromlävulinsäureester wiederholte Emery die von Knorr ausgeführte Reaction, indem er Natriumacetessigester in absolut alkoholischer Lösung mit der berechneten Menge β-Bromlävulinsäureester auf dem Wasserbade bis zum Aufhören der Bromnatriumabscheidung erhitzte. Es entstehen hierbei zwei Substanzen, eine flüssige und eine feste. Letztere, durch Absaugen und zweimaliges Umkrystallisiren aus Wasser gereinigt, bildet äuſserst zarte, weiſse Nädelchen vom Schmelzpunkt 92° und der erwarteten Zusammensetzung $C_{13}H_{20}O_6$. Sie ist in den gewöhnlichen Lösungsmitteln, wie heiſsem Wasser leicht löslich, in kaltem Wasser fast unlöslich. Beim Erhitzen mit Salzsäure entsteht unter Abspaltung von Kohlensäure eine *einbasische Säure*, $C_8H_{10}O_3$, vom Schmelzpunkt 93°. Das krystallinische *Silbersalz* ist $C_8H_9O_3Ag$. Von alkoholischem Ammoniak wird der feste Ester erst bei 100° verändert unter Bildung eines in Blättchen krystallisirenden Esteramids $C_{11}H_{17}NO_5$. Der flüssige Ester giebt beim Erhitzen mit Salzsäure ebenfalls eine Säure $C_8H_{10}O_3$ von nahezu demselben Schmelzpunkt. Dieselben beiden Ester werden auch erhalten, wenn man Natriumacetessigester in ätherischer Lösung auf β-Bromlävulinsäureester oder auch auf Acetacrylsäureester einwirken läſst.

G. Daccomo [1]). Nuove ricerche intorno all'acido filicico. — In einer früheren Untersuchung [2]) hat Daccomo der *Filixsäure* die Function eines β-Ketonaldehyds zugeschrieben. Zur weiteren Begründung hat er jetzt das Verhalten derselben gegen Hydroxylamin und das ihres Kupfersalzes gegen Baryt untersucht. Mit *Hydroxylamin* werden zwei isomere Verbindungen erhalten, je nachdem man die Filixsäure in Benzol oder in Aether gelöst auf eine alkoholische Lösung von salzsaurem Hydroxylamin in Gegenwart von gefälltem Calciumcarbonat einwirken läſst. Im ersten Fall wird die Mischung bei mehrstündigem Kochen am Rückfluſskühler erst gelb, dann grünlich und zuletzt intensiv rothbraun, während die anfangs stark saure Reaction abnimmt. Die Lösungsmittel werden dann unter Minderdruck abdestillirt und der stark nach Pyridin riechende Rückstand mit Wasser und Natron bis zur alkalischen Reaction versetzt. Hierbei bleibt ein röthliches, leicht verharzendes Pulver ungelöst, welches aus mikroskopischen, prismatischen Kryställchen besteht. Es löst sich leicht in Alkohol und Aether, bräunt sich oberhalb 100° und schmilzt gegen 150°

[1]) Gazz. chim. ital. **26**, II, 441—451. — [2]) Accad. dei Lincei Rend. [5] **3**, 555.

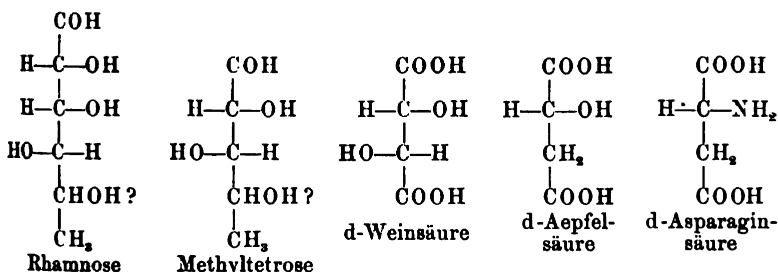
(ohne scharfen Schmelzpunkt) zu einer blutrothen Flüssigkeit. Die Analyse führt zur Formel $C_{14}H_{15}NO_4$, d. h. einem *Oximanhydrid*, gebildet nach der Gleichung $C_{14}H_{16}O_5 + NH_2OH = C_{14}H_{15}NO_4 + 2H_2O$. Es entspricht dies dem Verhalten der β-Diketone [1]. Die alkalische Lösung giebt beim Ansäuern einen voluminösen, rothbraunen Niederschlag, der sich in Alkohol und Aether sehr leicht löst, aus diesen Lösungen aber nur von harziger Beschaffenheit erhalten wird. Die Lösungen geben mit Kupferacetat keinen Niederschlag mehr. — Bei Anwendung einer ätherischen Lösung von Filixsäure tritt sogleich ein lebhaftes Aufbrausen von Kohlensäure ein. Man kocht unter Rückflufs, bis die Kohlensäure entwichen ist und eine Probe mit Kupferacetat keinen Niederschlag mehr giebt, filtrirt und destillirt Alkohol und Aether ab. Der grünliche (in Alkali völlig lösliche) Rückstand, von überschüssigem Hydroxylaminchlorhydrat befreit und mit kleinen Mengen Aether ausgewaschen, hinterläfst ein gelbes, krystallinisches Pulver von derselben Zusammensetzung wie obiges Product. Die kleinen, prismatischen Kryställchen sind fast unlöslich in Aether und Essigsäure, sehr leicht löslich in Alkohol und Benzol, geruchlos, bräunen sich gegen 150° und schmelzen bei 197 bis 198° zur blutrothen Flüssigkeit. — Das in Wasser ganz unlösliche *Kupfersalz der Filixsäure* löst sich in Alkalien und Barytwasser allmählich auf unter Abscheidung von Kupferoxydul. Die Reaction verläuft bei Sommertemperatur in einigen Tagen (bei 50 bis 60° in zwei bis drei Stunden) vollständig. Wird alsdann der überschüssige Baryt durch Kohlensäure gefällt (es wurden auf je 10 g Kupfersalz 300 g 5 proc. Barytwasser angewendet) und das Filtrat destillirt, so geht *Aceton* über (durch verschiedene Reactionen nachgewiesen). Die rückständige Lösung gab, mit Schwefelsäure angesäuert, einen gelatinösen Niederschlag (*A*). Das Filtrat davon, im Dampfstrom destillirt, gab ein saures Destillat, welches nach dem Wassergehalt des daraus bereiteten und fractionirt krystallisirten Calciumsalzes *Buttersäure* und *Isobuttersäure* enthielt, während ein harzartiger, bräunlicher Rückstand (*B*) in kleiner Menge hinterblieb. Dieser, mit Chloroform bis zur Entfärbung ausgewaschen, stellt ein weifses, krystallinisches Pulver dar, das sich in Aether (auch Alkohol) leicht löst und daraus in kleinen Octaëdern krystallisirt. Sie schmelzen bei 187° unter Spaltung in Kohlensäure und Buttersäure und bestehen aus der aus der Filixsäure bereits erhaltenen [2]

---

[1]) Claisen u. Lowmann, JB. f. 1888, 1594. — [2]) Accad. dei Lincei Rend. [5] 3, 555.

Dimethylmalonsäure. Die Substanz (*A*) bildet getrocknet ein röthliches Pulver von harzartigem Aussehen, bei 103 bis 104° unter Aufschäumen schmelzend. Sie löst sich leicht in Aether und diese Lösung giebt, mit Kupferacetatlösung geschüttelt, einen sehr leichten, blafsgrünen Niederschlag (5 g aus 10 g ursprünglichem Kupfersalz). Wird derselbe mit Barytwasser behandelt, so scheidet sich aufs Neue Kupferoxydul ab und die entstandene Lösung giebt, wie oben behandelt, dieselben Producte und so noch ein drittes Mal. Jedoch stimmen die verschiedenen Niederschläge *A* in ihrer Zusammensetzung nicht überein. Daccomo schliefst aus diesen Versuchen, dafs die Filixsäure der Fettreihe angehört und die Gruppe $\frac{CH_3}{CH_3}>C<\frac{C\equiv}{C\equiv}$ enthält.

E. Fischer[1]) hat die Configuration der d-Weinsäure dadurch festgestellt, dafs er Rhamnose nach dem Verfahren von Wohl[2]) in eine Methyltetrose verwandelte und diese mit Salpetersäure oxydirte, wobei d-Weinsäure entstand. Hiermit ergiebt sich die Configuration der aus der d-Weinsäure durch Jodwasserstoff entstehenden Aepfelsäure, sowie der zugehörigen Asparaginsäure. Folgende Formeln veranschaulichen den Zusammenhang:



Dafs bei der Oxydation der Methyltetrose das Methyl abgespalten wird, wird daraus geschlossen, dafs dies nachweislich bei der unter gleichen Bedingungen erfolgenden Umwandlung der Rhamnose in l-Trioxyglutarsäure, sowie der Rhamnohexonsäure in Schleimsäure geschieht. Zur Darstellung des für die Ausführung des Verfahrens erforderlichen, bereits von Jakobi[3]) erhaltenen *Rhamnosoxims* wurde genau nach der Vorschrift von Wohl für Glucosoxim verfahren und davon fast 90 Proc. der Rhamnose erhalten. Ebenso geschah die Umwandlung des Oxims in *Tetraacetylrhamnonsäure-*

---

[1]) Berl. Akad. Ber. 1896, 353—358. — [2]) Ber. 26, 730. — [3]) JB. f. 1891, 2170.

nitril, $CH_3(CH.OC_2H_3O)_4CN$, genau nach Wohl, nur wurden nach Beendigung der Reaction mit Natriumacetat und Acetanhydrid 500 g Wasser und 60 g Natriumhydroxyd (als starke Natronlauge) zugefügt, durchgeschüttelt, das abgeschiedene Oel einmal mit kaltem Wasser gewaschen und dann in Aether aufgenommen. Nach dem Verdunsten des Aethers und längerem Stehen (schneller durch einen Krystall) krystallisirt das Nitril und wird durch Umkrystallisiren aus 70 proc. Alkohol farblos erhalten. Ausbeute 70 Proc. des Oxims. Es schmilzt bei 69 bis 70°, ist in heifsem Wasser merklich löslich, äufserst leicht in warmem, absolutem Alkohol, aus dem es sich beim Erkalten in grofsen, wasserhellen Krystallen abscheidet. In kaltem Alkohol sowie Petroläther ist es ziemlich schwer, in Aether und Benzol recht leicht löslich. Die Ueberführung des Nitrils in Methyltetrose geschah genau nach Wohl mit ammoniakalischer Lösung von Silberoxyd. Die farblose, silberfreie Lösung gab beim Verdunsten im Vacuum ein Gemenge von Acetamid und einer *Verbindung von Methyltetrose mit Acetamid*, $C_9H_{18}N_2O_5$, welche durch Krystallisiren aus warmem, 96 proc. Alkohol leicht gereinigt wird (Ausbeute 35 Proc. des Nitrils). Die Verbindung schmilzt bei 196 bis 200° (corr. 201 bis 205°) unter Zersetzung, schmeckt süfs, ist in Wasser, besonders warmem, sehr leicht löslich und krystallisirt daraus in Prismen, ziemlich schwer in heifsem absolutem Alkohol (hieraus in Nadelbüscheln). Sie reducirt Fehling'sche Lösung nicht. Durch verdünnte Säuren wird sie leicht in Acetamid und *Methyltetrose* gespalten, die bisher nicht krystallisirt erhalten wurde. Sie kann direct zur Umwandlung in d-Weinsäure verwendet werden, indem man sie erst durch verdünnte Salpetersäure hydrolysirt und dann durch stärkere Säure oxydirt.

W. Henneberg und B. Tollens [1]). Einwirkung von Formaldehyd und Salzsäure auf Weinsäure. — Im Anschlufs an die Untersuchung derselben [2]) über Dimethylengluconsäure und Monomethylenzuckersäure wird unter Vorbehalt mitgetheilt, dafs Weinsäure durch Erhitzen mit Formaldehyd und Salzsäure zwar nicht bei gewöhnlichem Druck, aber bei 150° eine *Monomethylenweinsäure*, $C_5H_6O_6 + {}^1/_2 H_2O$, zu geben scheint. Sie scheidet sich aus der Mutterlauge der wiedergewonnenen Weinsäure auf Aetherzusatz in mikroskopischen, dreieckigen Krystallen, aus Aether in Nadeln ab, die bei 138 bis 140° schmelzen und mit Kaliumacetat, sowie Chlorcalcium keine Niederschläge geben, demnach

[1]) Ann. Chem. 292, 53—55. — [2]) Daselbst. S. 31—39, resp. 40—53.

keine Weinsäuren sind. Ihre Lösungen in concentrirten Alkalien sind schwach gelb gefärbt.

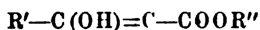
N. Zelinsky und W. Isajew[1]). Ueber stereoisomere Dimethyldioxyadipinsäuren. — Acetonylaceton (30 g), welches nach der Vorschrift von Knorr[2]) in vorzüglicher Ausbeute erhalten wird, wird mit zerriebenem, reinem Cyankalium (34,2 g) vermischt und unter Kühlung mit Eiswasser 52,3 g Salzsäure ($d = 1{,}18$) langsam zugetropft. Die Mischung, welche das nach der Gleichung $CH_3-CO-CH_2-CH_2-CO-CH_3 + 2\,HCN = CH_3C(OH)(CN)-CH_2-CH_2-C(OH)(CN)-CH_3$ gebildete Nitril enthält, bleibt drei Tage stehen, wird dann mit dem gleichen Volumen concentrirter Salzsäure versetzt und wieder einige Tage stehen gelassen. Nur bei Vermeidung jeder Erwärmung wird in dieser Weise ein krystallinisches Gemenge isomerer *Dimethyldioxyadipinsäuren*, $CH_3C(OH)(COOH)-CH_2-CH_2-C(OH)(COOH)CH_3$, erhalten, welches durch Wasser von dem gebildeten Chlorkalium und Chlorammonium getrennt wird. Ausbeute 28 g. Durch fractionirte Krystallisation aus Wasser wurde bis jetzt nur eine dieser Säuren (die Hauptmenge) isolirt. Sie bildet gut ausgebildete, monokline Prismen vom Schmelzpunkt 212°, selbst in kochendem Wasser schwer löslich (bei 17° lösen 100 Thle. Wasser 2,2 Thle.), sehr schwer selbst in heifsem Alkohol und Aether. Mit Resorcin und Schwefelsäure giebt sie eine kirschrothe Färbung (wie Weinsäure). Leitfähigkeitsconstante $K = 0{,}0317$. Das *saure Kaliumsalz* ist leicht löslich. Eine zweite Fraction vom Schmelzpunkt 200 bis 207°, sowie eine dritte (geringe Mengen prismatischer Nadeln vom Schmelzpunkt 191 bis 192° und der Leitfähigkeitsconstante $K = 0{,}0330$) können noch nicht als chemische Individuen angesehen werden.

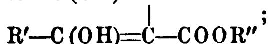
L. Knorr[3]). Studien über Tautomerie. — Die *Diacylbernsteinsäureester* können der Theorie nach in zwei structurisomeren Formen auftreten, der *Ketoform*:





und der *Enolform*:





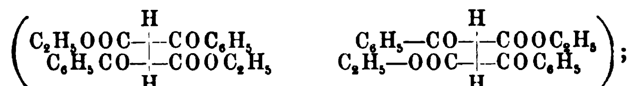
die Ketoform selbst nach der Theorie von van't Hoff in den vier raumisomeren Formen der Weinsäure, und die Enolform in

[1]) Ber. **29**, 819—820. — [2]) JB. f. 1890, 1502. — [3]) Ann. Chem. **293**, 70—120.

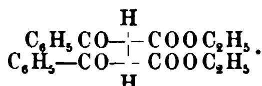
drei cis-trans-isomeren Formen, so dafs im Ganzen sieben Isomere vorauszusehen sind. Rechnet man noch mit der gemischten Keto-Enolformel:

R′—CO—CH—COOR″
|
R′—C(OH)C—COOR″

, so kämen sechs weitere Isomere hinzu. Die Erfahrung ist dem gegenüber noch unvollkommen. *I. Isomere Dibenzoylbernsteinsäureester* sind bis jetzt drei bekannt: 1. eine Enolform, der *Bisphenyloxyacrylsäureester* oder *α-Dibenzoylbernsteinsäureester* (flüssig); 2. eine hochschmelzende (128 bis 130°) inactive Ketoform, der *β-* oder *Paradibenzoylbernsteinsäureester*, der Traubensäure entsprechend,



dies ist der bekannte, von v. Baeyer und Perkin[1]) dargestellte Ester; 3. eine niedriger (75°) schmelzende Ketoform, der *Meso-* oder *Anti-* oder *γ-Dibenzoylbernsteinsäureester*,



Darstellung des β- und γ-Esters. 70 g Natriumdraht werden mit 5 Liter absolutem Aether übergossen und allmählich 576 g Benzoylessigester zugegeben. Nach zweitägigem Stehen unter häufigem Umschütteln ist alles Natrium verschwunden unter Bildung eines dicken Breies von Natriumbenzoylessigester. Man setzt nun 365 g Jod in absolut ätherischer Lösung in kleinen Portionen zu, schüttelt dann mit Wasser, das etwas schweflige Säure enthält, und destillirt die abgehobene Aetherschicht ab. Der bald erstarrende, rothgelbe Rückstand (400 bis 430 g) giebt bei fractionirter Krystallisation aus Alkohol nahezu gleiche Mengen *β-* und *γ*-Ester. Der *β-Ester*, $C_{22}H_{22}O_6$ (Molekulargewicht kryoskopisch bestimmt), ist optisch inactiv, giebt keine Eisenchloridreaction, ist unlöslich in 10 proc. Sodalösung und 10 proc. Natronlauge, ziemlich schwer löslich in kaltem Alkohol und Eisessig, löslich in Aether, sehr leicht in Benzol, Chloroform und Essigester. Beim Erhitzen liefert er ein gelbes, chinonartiges Derivat, $C_{18}H_{10}O_4$[2]); beim Erwärmen mit Essigsäure und Ammoniumacetat den *2,5-Diphenylpyrrol-3,4-dicarbonsäureester*,

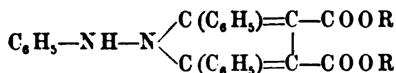
NH<
C(C_6H_5)=C—COOR
|
C(C_6H_5)=C—COOR

, vom

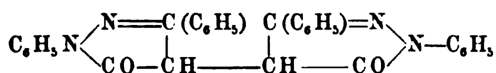
---

[1]) JB. f. 1884, 1261. — [2]) Knorr u. Scheidt, Ber. 27, 1167; s. auch weiter unten.

Schmelzpunkt 151 bis 152°; beim Erhitzen mit 1 Mol. Phenylhydrazin in Eisessig neben einander *1-Phenylamido-2,5-diphenylpyrrol-3,4-dicarbonsäureester*,



(Schmelzpunkt 184 bis 185°), und *Bisdiphenylpyrazolon*,

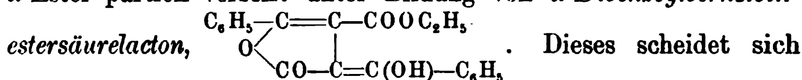


(Schmelzpunkt 316 bis 317°). In alkoholischer Lösung entsteht nur das letztere Product. Durch Alkalien in alkoholischer Lösung (sehr viel schwerer in wässriger) wird der β-Ester sogleich enolisirt, d. h. in den α-Ester verwandelt. Man erhält das schon von Perkin [1]) beobachtete *Natriumsalz des α-Esters* in canariengelben Kryställchen, wenn man zur concentrirten alkoholischen Lösung des β-Esters starke Natriumäthylatlösung im Ueberschufs (5 Mol.) hinzufügt. Aus der wässrigen Lösung dieses Salzes fällt Kohlensäure ein Gemenge von β- und γ-Ester. Partiell findet die Umwandlung in den α-Ester durch kurzes Erhitzen auf 170° statt. Der γ-Ester bildet Krystallwärzchen vom Schmelzpunkt 75° und ist in allen Lösungsmitteln leichter löslich als der β-Ester. Chemisch verhält er sich genau wie dieser, nur tritt eine partielle Enolisirung schon bei 150 bis 160° ein. Durch Ueberführung in das Natriumsalz des α-Esters und Zersetzung desselben mit Kohlensäure lassen sich auch β- und γ-Ester in einander überführen.

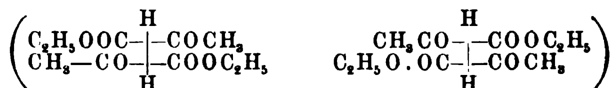
α-Ester. Die Darstellung seines Natriumsalzes ist schon genannt, die Ausbeute kommt der berechneten nahe. Es hat, mit Aether ausgewaschen, die Formel $C_{22}H_{20}Na_2O_6 + 2\,C_2H_6O$ und verliert den Krystallalkohol im Vacuum über Schwefelsäure, wobei es sich noch intensiver färbt. Es löst sich in wenig Wasser klar auf und giebt in eiskalter Lösung mit Schwefelsäure [2]) den freien α-Ester als ein grünlichgelbes Oel, das sich in den organischen Lösungsmitteln leicht, in Wasser sehr schwer löst. Seine alkoholische Lösung wird durch Eisenchlorid braun gefärbt. Der α-Ester reagirt sauer und löst sich in Alkalien und kohlensauren Alkalien mit gelber Farbe; es läfst sich aber nicht (wie α-Acetyldibenzoyl-

[1]) JB. f. 1885, 1515. — [2]) Am Formylphenylessigester hat W. Wislicenus (Ann. Chem. **291**, 163) dasselbe beobachtet: Kohlensäure fällt den α-, verdünnte Schwefelsäure den β-Ester aus; vergl. auch Hantzsch und Schultze, Ber. **29**, 698.

methan) mit Phenolphtaleïn titriren [1]). Der α-Ester ist sehr labil und verwandelt sich in einigen Tagen schon bei Zimmertemperatur, schnell bei 130° in ein Gemenge von β- und γ-Ester. In ätherischer und benzolischer Lösung ist er recht beständig, in alkoholischer tritt die Ketonisirung bald ein. Bei der Behandlung mit heifser, alkoholischer Natriumäthylatlösung wird der α-Ester partiell verseift unter Bildung von *α-Dibenzoylbernsteinestersäurelacton*,



Dieses scheidet sich nach dem Verdünnen mit Wasser, Sättigen mit Kohlensäure und Entfernung der hierdurch abgeschiedenen Ester mit Aether, auf Zusatz von Schwefelsäure als ein bald erstarrendes gelbes Oel aus. Durch Umkrystallisiren aus Ligroin wurde es in durchsichtigen, rhombischen Prismen vom Schmelzpunkt 64 bis 68° gewonnen. Es giebt mit Eisenchlorid eine blaugrüne Färbung, ist stark sauer und läfst sich mit Phenolphtaleïn scharf titriren. Das Natriumsalz wirkt stark reducirend, z. B. auf Goldchlorid. Beim Erhitzen auf 270 bis 290° liefert es das Chinon, $C_{18}H_{10}O_4$ (Schmelzpunkt 288°). Inwiefern die Bildung des Lactonsäureesters gewisse Configurationsformeln des α-Esters unter den drei theoretisch möglichen wahrscheinlich macht, mufs aus der Abhandlung ersehen werden. — *II. Die isomeren Diacetbernsteinsäureester* weisen ganz analoge Verhältnisse wie die Benzoylester auf; sie sind ebenfalls in drei Formen bekannt, die denen des Benzoylesters entsprechen. *1. Para- oder β-Diacetbernsteinsäureester* ist der bekannte, von Rügheimer [2]) entdeckte Ester. Er entspricht der Traubensäure, hat also die Configurationsformel:

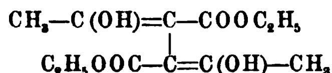


Er schmilzt, sehr langsam erhitzt, bei 87°, schnell erhitzt erst bei 89 bis 90°. Der Schmelzpunkt wird übrigens sehr verschieden angegeben. Dies erklärt sich dadurch, dafs es nur ein *scheinbarer Schmelzpunkt* ist. Die Verflüssigung wird verursacht durch die partielle Enolisirung des Esters, die sich aus dem Eintreten der Eisenchloridreaction schon nach fünf Minuten langem Erhitzen auf 81° ergiebt. 88° ist daher nicht eigentlich der Schmelzpunkt, sondern die *Stabilitätsgrenze* des β-Esters. Eine theilweise Enoli-

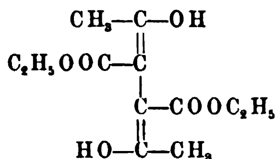
---

[1]) Knorr macht hierbei Mittheilungen über die Titration mehrerer ähnlicher Verbindungen. — [2]) JB. f. 1874, 567.

sirung des β-Esters findet ferner durch Alkohol, sowie durch Säuren, eine momentane und vollständige durch alkoholisches Alkali statt. *2. Zur Darstellung des α- oder Bisoxycrotonsäureesters,*



wird daher eine Lösung von 12,9 g β-Ester in 50 ccm absolutem Alkohol mit einer Lösung von 11,5 g Natrium in 350 ccm absolutem Alkohol versetzt, das nach kurzer Zeit auskrystallisirte *Natriumsalz*, $C_{12}H_{16}Na_2O_6$, mit Aetheralkohol, dann mit Aether gewaschen, getrocknet, in eiskaltem Wasser gelöst und mit Schwefelsäure[1]) angesäuert. Durch Ausschütteln mit Aether wird der α-Ester als helles Oel gewonnen, das sich in verdünnter Sodalösung löst und mit Eisenchlorid eine intensiv bordeauxrothe Färbung giebt. In ätherischer und Benzollösung ist der α-Ester beständig, in alkoholischer wird er partiell ketonisirt. Der freie Ester ist äufserst labil und zeigt schon nach einer Stunde Anzeichen der Umwandlung; oberhalb 60° erfolgt diese plötzlich und zwar in ein Gemenge von β- und γ-Ester. Ueber dem Schmelzpunkt des β-Esters (88°) verwischt sich dieser Unterschied in der Stabilität der Enol- und Ketoform. Das Natriumsalz des α-Esters wird durch Natriumäthylat in *Isocarbopyrotritarsäureester (α-Diacetbernsteinestersäurelacton)* oder — bei längerer Einwirkung — Isocarbopyrotritarsäure, durch starke Säuren in *Furfuran*derivate, durch wässriges Ammoniak in *Dimethylpyrroldicarbonsäureester* übergeführt. Hieraus wird für den α-Ester die Configuration



abgeleitet, deren Bildung durch Raumformeln erläutert wird. Auch die Nichtbildung eines nach der Configuration möglich erscheinenden Dilactons wird durch eine etwas gewagte Speculation erklärt.

3. Der γ- oder Antidiacetbernsteinsäureester, $\begin{matrix} & \text{H} & \\ CH_3CO- & | & -COOC_2H_5 \\ CH_3CO- & | & -COOC_2H_5 \\ & \text{H} & \end{matrix}$, ist von dem β-Ester, mit dem er zugleich entsteht, sehr schwierig zu trennen und sein Schmelzpunkt 68°, der auch nur ein schein-

[1]) Kohlensäure bewirkt auch hier Rückbildung des Ketoesters.

barer und richtiger als Stabilitätsgrenze zu bezeichnen ist, oberhalb deren er in α-Ester übergeführt, noch nicht ganz sicher. — *III. Schlufsfolgerungen.* Die vorstehenden Thatsachen befinden sich in vollkommener Uebereinstimmung mit den mit analogen Verbindungen angestellten Untersuchungen von Claisen[1]) und W. Wislicenus[2]); in der Deutung derselben stimmt jedoch Knorr nicht ganz mit diesen Forschern überein. Ohne hierauf näher einzugehen, sei nur Knorr's jetzige Definition der *Tautomerie* angeführt: „*Unter tautomeren Substanzen sind solche Gemische isomerer Verbindungsformen zu verstehen, deren Temperatur oberhalb der Stabilitätsgrenzen der einzelnen Bestandtheile liegt.*" Daher „*wird man von den bis jetzt als tautomer bezeichneten Substanzen structurisomere Formen nur in den Fällen auffinden können, bei denen die Stabilitätsgrenzen dieser Formen nicht allzu niedrig liegen*". So betrachtet er z. B. den Diacetbernsteinsäureester oberhalb 90° als eine „tautomere" Substanz, in welcher Enol- und Ketoformen sich unter fortwährender Umformung in einem Gleichgewichtszustande befinden, während der Acetessigester sich schon bei gewöhnlicher Temperatur in diesem Zustande befindet. — *IV. Isomere Diacetbernsteinsäuren* (in Gemeinschaft mit J. Schmidt). Die früher[3]) als α-Säure bezeichnete (Schmelzpunkt 160°) wird nun mit Rücksicht auf Claisen's[4]) Bezeichnungsweise γ-Säure genannt. Der früher beschriebenen Darstellungsweise ist nichts hinzuzufügen; 40 g Ester geben nicht mehr als 5 g reine Säure[5]). Ihr *Phenylhydrazinsalz*, $C_8H_{10}O_6 + 2\,C_6H_8N_2$, aus gleichen Theilen Säure und Phenylhydrazin erhalten, ist in Aether unlöslich, löslich in Wasser, Alkohol und Eisessig und wird durch Kochen der Lösung zersetzt. Das amorphe *Silbersalz*, $C_8H_8O_6Ag_2$, durch Fällung mit ammoniakalischer Silberlösung erhalten, ist zersetzlich. Pyrrol- und Pyrazolderivate scheint die γ-Säure nicht zu geben. Der saure Aethylester der Säure, die *γ-Diacetbernsteinestersäure*, $C_{10}H_{14}O_6$, wurde einmal zufällig bei der Verseifung des neutralen Esters erhalten. Sie krystallisirt aus Aetheralkohol (2 : 1) in glänzenden Blättchen, die bei 150 bis 152° unter Zersetzung schmelzen, sich schwer in Aether und kaltem Wasser, leichter in

---

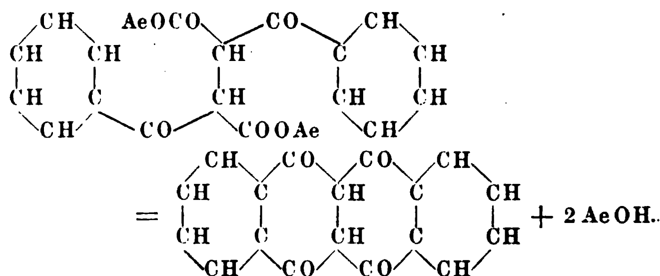
[1]) Ann. Chem. **291**, 25. — [2]) Daselbst, S. 147. — [3]) Knorr u. Haber, Ber. **27**, 1164; vergl. auch JB. f. 1890, 1500 ff. — [4]) A. a. O. — [5]) Das Hauptproduct ist ein unkrystallisirbarer Syrup, bei dessen Destillation unter lebhafter Kohlensäureentwicklung ein Oel übergeht, das nach mehreren Tagen krystallisirt. Mit Aether gewaschen und aus Wasser umkrystallisirt, geben die Krystalle weifse, glänzende Nadeln vom Schmelzpunkt 164°. Die Verbindung ist eine Säure $C_7H_{10}O_4$ ($= C_8H_{10}O_6 - CO_2$).

Alkohol und Eisessig lösen. Durch Verseifung entsteht daraus die γ-Säure (Schmelzpunkt 160°). Beim Erhitzen mit concentrirter Salzsäure wird sie ebenso wie die γ-Säure in *β-Diacetbernsteinsäure* übergeführt. Darstellung: 5 g γ-Diacetbernsteinsäure werden mit 15 ccm concentrirter Schwefelsäure rasch auf 170° erhitzt und nach dem Erkalten in 50 ccm Eiswasser gegossen. Die abgeschiedenen Krystalle werden aus Wasser umkrystallisirt. Durchsichtige, farblose Würfel, die bei 185 bis 186° unter Zersetzung schmelzen. Das *Lacton* der dritten (α-)*Diacetbernsteinsäure*[1]) ist die sogenannte *Isocarbopyrotritarsäure*[2]), $O\langle\begin{array}{l}CH_3-C=C-COOH\\ \qquad\quad | \\ CO-C=C(OH)CH_3\end{array}$, also eine Enolform. Ihr Ester ist der obige α-Ester. — *V. Verhalten des β- und γ-Dibenzoylbernsteinsäureesters in der Wärme und gegen Ammoniak und Phenylhydrazin* (von J. Schmidt). Durch Erwärmen mit Ammoniumacetat in Eisessiglösung werden die Ester (jedoch viel schwieriger als die Diacetbernsteinsäureester) in *2,5-Diphenylpyrrol-3,4-dicarbonsäureester*, $NH\langle\begin{array}{l}C(C_6H_5)=C-COOR\\ \qquad\qquad | \\ C(C_6H_5)=C-COOR\end{array}$, übergeführt. Er wird als ein zu röthlichen Nadeln erstarrendes Oel erhalten und bildet, aus Alkohol umkrystallisirt, durchsichtige Prismen vom Schmelzpunkt 151 bis 152°, leicht löslich in Alkohol und Eisessig, schwer in Aether, nicht in Wasser, Alkalien und verdünnten Säuren. Concentrirte, warme Schwefelsäure löst ihn mit dunkelrother Farbe. Die Fichtenspanreaction zeigt er nicht. Das Verhalten gegen *Phenylhydrazin* ist schon oben kurz besprochen. Der *1-Phenylamido-2,5-diphenylpyrrol-3,4-dicarbonsäureester* ist in Alkohol löslich, in Aether, Wasser und Alkalien unlöslich. Concentrirte Schwefelsäure löst ihn in der Kälte mit rothbrauner, in der Wärme mit tiefrother Farbe. Beim Kochen mit alkoholischem Kali scheidet sich das Kaliumsalz der zugehörigen Säure in weifsen, glänzenden Nadeln ab, aus denen durch Schwefelsäure die *1-Phenylamido-2,5-diphenyl-3,4-dicarbonsäure*, $C_6H_5NH\langle\begin{array}{l}C(C_6H_5)=C-COOH\\ \qquad\qquad | \\ C(C_6H_5)=C-COOH\end{array}$, erhalten wird. Sie krystallisirt aus verdünntem Alkohol in kleinen Krystallen, die 1 Mol. H_2O enthalten und gegen 154° unter stürmischer Kohlensäureentwicklung schmelzen. Säure und Ester geben die Fichtenspanreaction nicht. — Wie schon oben erwähnt wurde, entsteht beim höheren

---

[1]) Die frühere Bezeichnung β-Säure fällt fort. — [2]) Knorr u. Haber, a. a. O.

Erhitzen des β-Dibenzoylbernsteinsäureesters (ebenso auch des γ- und α-Esters) ein chinonartiger Körper, $C_{18}H_{10}O_4$, der als *Dibenzoylbernsteinsäuredoppelanhydrid* aufgefafst werden kann, gemäfs der Gleichung:



Die Darstellung desselben geschieht am besten in kleinen Portionen, indem je 5 g im Reagensglase mit eingetauchtem Thermometer allmählich (innerhalb zwei bis drei Minuten) bis auf 280° erhitzt werden, wobei ein Theil des Productes sublimirt (die Bildung des gelben Sublimates kann zur Erkennung des Dibenzoylbernsteinsäureesters dienen). Man kocht dann mit einigen Cubikcentimetern Alkohol aus und krystallisirt aus siedendem Acetessigester um. Aus 300 g Ester werden 40 g dieses Chinons gewonnen neben 60 g unverändertem Ester und 4 g eines Zwischenproductes [1]). Das Chinon ist sehr beständig; es bildet gelbrothe Blättchen, schmilzt bei 288 bis 289° und sublimirt unzersetzt, ist unlöslich in Alkalien, löslich in concentrirter Schwefelsäure mit Purpurfarbe (die mit Wasser verdünnte Lösung scheidet langsam rothe Flocken ab, die sich in Alkali mit violetter Farbe lösen). Acetylchlorid und Essigsäureanhydrid wirken bei 150° nicht darauf ein. Mit Phenylhydrazin entsteht das schon von Scheidt [2]) beschriebene Dihydrazin; eine weitere Einwirkung findet nicht statt. Mit starkem, wässrigem Ammoniak bildet sich bei 100° eine Verbindung $C_{18}H_{13}NO_4$, die aus Alkohol in gelben, rhombischen Säulen krystallisirt. Sie schmilzt unter Zersetzung bei 202 bis 203°, löst sich in Alkohol, Aether, Eisessig und Alkalien und reducirt.

---

[1]) Dieses hat die Formel eines *Dibenzoylbernsteinestersäureanhydrids*, $C_{22}H_{16}O_5$. Es krystallisirt aus Amylalkohol in gelblichweifsen, winzigen Rhomboëdern, die bei 198 bis 200° unter Gasentwicklung schmelzen, bei 280° in das Chinon übergehen, in Alkalien sich erst bei langem Kochen lösen, in concentrirter Schwefelsäure mit purpurrother Farbe. Seine Lösungen in organischen Medien zeigen grüne Fluorescenz. — [2]) Inauguraldissertation, Würzburg 1889, S. 34.

ammoniakalische Silberlösung, so dafs sie wohl als ein Hydrochinon angesehen werden kann [$C_{18}H_{10}O_4 + NH_3 = C_{18}H_9(NH_2)O_2(OH)_2$]. Zahlreiche Versuche zur Reduction des Chinons hatten keinen sicheren Erfolg. Behandlung mit Zinkstaub und Essigsäure führte zu einer amorphen, weifsen Substanz, die, aus Chloroform durch Ligroin gefällt, zwischen 138 und 150° schmolz, sich in Alkalien löste und ammoniakalische Silberlösung reducirte (Kohlenstoff 75,42 bis 75,89 Proc., Wasserstoff 5,65 bis 5,77 Proc.). *Salpetrigsäuregas* führt zu verschiedenen Producten, je nachdem man das Chinon in Eisessig oder Aether suspendirt damit behandelt. Im ersten Fall wird es in weifse, durchsichtige Prismen verwandelt, die nach der Analyse als ein *Additionsproduct*, $C_{18}H_{10}O_4 + 2HNO_2 + 1^1/_2 C_2H_4O_2$, erscheinen und sich sowohl in Berührung mit Lösungsmitteln, wie beim Liegen an der Luft unter Zersetzung färben und bei ca. 60° unter Entweichen von Stickstoffoxyden, dann Essigsäure, das ursprüngliche Chinon hinterlassen. In Aether entstehen mikroskopische, weifse Nadeln eines Additionsproductes, $C_{18}H_{10}O_4 + 2HNO_2$, welches etwas beständiger ist, aber an der Luft sich ebenfalls gelb färbt und bei 115 bis 130° sich unter Hinterlassung eines dunkelbraunen, später erstarrenden Oeles zersetzt. Beim Erwärmen mit Eisessig wird das Chinon zurückgebildet. Wird die Salpetrigsäure weiter eingeleitet bis zur beginnenden Gasentwicklung, so tritt bald eine stürmische Gasentwicklung unter Erhitzung und Zersetzung des Aethers ein; die weifsen Krystalle lösen sich dabei und an ihrer Stelle erscheinen beim Erkalten gelblichweifse Prismen von *Benzoylbrenztraubensäure* [1]); aus ihrem Gewicht geht hervor, dafs sich der Aether an der Bildung betheiligen mufs.

M. Guthzeit und H. W. Bolam [2]). Ueber eine auffallende Spaltung der Kohlenstoffkette des Dicarboxylglutaconsäureäthylesters (ω_2, ω_2'-Propentetracarbonsäureesters). — Wie schon in einer vorläufigen Mittheilung von Bolam [3]) berichtet ist, läfst sich der Dicarboxylglutaconsäureester nicht so leicht und glatt zu Glutaconsäure verseifen, wie es nach Conrad und Guthzeit [4]) den Anschein hat. Die Ursache dieses Verhaltens ist in der vor-

---

[1]) Claisen und Brömme, JB. f. 1888, 1587; zu den von diesen beschriebenen Reactionen wird noch hinzugefügt, dafs selbst geringe Spuren der Säure sich in warmer, concentrirter Schwefelsäure mit purpurrother Farbe lösen, die beim Verdünnen mit Wasser wieder verschwindet. — [2]) J. pr. Chem. [2] 54, 359—376. Ausführlich in Bolam's Inauguraldissertation, 1896; kurzes Referat in Chem. News 74, 278. — [3]) Ber. 27, 3061. — [4]) JB. f. 1884, 1146.

liegenden Abhandlung näher untersucht. Alkalische Mittel wirken auf den Ester anders ein als saure. Beim Kochen mit Alkalien oder Baryt spaltet er sich theilweise in Malonsäure und Ameisensäure gemäfs der Gleichung $(CO_2C_2H_5)_2CH{-}CH{=}C(CO_2C_2H_5)_2 + 6\,H_2O = 2\,CH_2(CO_2H)_2 + CH_2O_2 + 4\,C_2H_5OH$. Oxäthylendicarbonsäure, $CH(OH){=}C(CO_2H)_2$, entsteht hierbei nicht, aber noch Oxyglutarsäure, welche die Ausbeute an Glutaconsäure noch weiter vermindert. Am genauesten untersucht wurde die Einwirkung des Barythydrats. Beim Kochen von 1 Mol. (3,3 g) Ester mit der Lösung von 4 Mol. (12,69 g krystallisirtem) Barythydrat wurde erhalten:

Stärke der Barytlösung .	1	2		5		10	20		30		Proc.
Dauer der Erhitzung . .	10	10	15	10	15	15	10	15	10	15	Stunden
Baryummalonat	1,2	1,3	1,3	1,1	1,3	1,1	2,1	2,2	2,2	2,3	g
Baryumglutaconat . . .	1,1	1,1	1,2	1,0	0,8	0,8	0,3	0,3	0,3	0,3	g
Baryumformiat . . . . . / Baryumoxyglutarat . . .	0,6	0,8	0,8	0,8	1,0	0,9	1,6	1,6	1,4	1,7	g

Kalilauge verhält sich in der Hitze dem Barythydrat durchaus ähnlich. Bei achtstündigem Kochen mit 6 Mol. Kalihydrat in 2-, 10- oder 50 proc. Lösung werden etwa 30 Proc. des Esters in Malonsäure und Ameisensäure gespalten. Die Concentration ist also nicht von wesentlicher Bedeutung. Bei Zimmertemperatur verseift eine 20 proc. Kalilauge im Laufe einiger Wochen den Ester zum grofsen Theil ohne Spaltung, man erhält gegen 50 Proc. der theoretischen Menge an Glutaconsäure. Eine 10 proc. alkoholische Kalilösung verseifte bei 10 stündigem Kochen nur etwa $^2/_3$ des Esters. An Glutaconsäure wurden etwa 20 Proc. der theoretischen Menge isolirt, daneben war Malonsäure entstanden. Auf die Trennung der einzelnen Spaltungsproducte kann hier nicht eingegangen werden. Die Oxyglutarsäure konnte von der Ameisensäure nicht getrennt werden. Eine durch Kochen von Glutaconsäure mit Barythydrat erhaltene Oxyglutarsäure, welche nicht ganz rein isolirt werden konnte und bei 80 bis 82° schmolz, scheint mit der β-Oxyglutarsäure von Pechmann und Jenisch [1]) (Schmelzpunkt 95°) identisch zu sein. Ihr Baryum-, Silber- und Zinksalz zeigte die für die Formel $C_5H_6O_5\overset{\prime}{M}e_2$ berechnete Zusammensetzung. Im Gegensatz zum Dicarboxylglutaconsäureester

[1]) JB. f. 1891, 1707.

wird der Benzyldicarboxyglutaconsäureester [1]) durch Kochen mit 25proc. Barytlösung zum gröfsten Theil (80 bis 90 Proc.) normal zu Benzylglutaconsäure [2]) verseift; daneben entsteht Malonsäure, aber keine Spur von Oxysäure. — *Verseifung mit sauren Mitteln.* Wird Dicarboxyglutarsäureester mit dem gleichen Volumen concentrirter Schwefelsäure und so viel Wasser versetzt, bis eben eine Trübung bleibt, dann am Rückflufskühler erhitzt, bis keine Kohlensäure mehr entweicht und vollständig mit Aether extrahirt, so kann man aus dem Aetherrückstand nur 15 bis 25 Proc. des Esters an reiner Glutaconsäure gewinnen. Daneben bilden sich weitere Umwandlungsproducte (Oxyglutarsäure und Butyrolactoncarbonsäure?). Dagegen kann man 55 bis 60 Proc. der theoretischen Menge von Glutaconsäure gewinnen, wenn man den Ester mit 3 Vol. einer 11proc. *Salzsäure* [3]) so lange am Rückflufskühler [4]) kocht, bis keine Kohlensäure mehr entweicht (10 bis 12 Stunden), nach dem Erkalten filtrirt und so weit eindampft, bis schon in der Hitze sich eine Krystallhaut zeigt. Beim Erkalten erstarrt dann Alles zu einem weichen Krystallkuchen von fast reiner Glutaconsäure. Auf die angeknüpften theoretischen Betrachtungen mufs hier verwiesen werden; nur so viel sei erwähnt, dafs Guthzeit und Bolam die nachgewiesene Spaltung der Kohlenstoffkette des Dicarboxyglutaconsäureesters als aufsergewöhnlich bezeichnen, weil sie an der Stelle einer *einfachen* Kohlenstoffbindung eintritt. Einen analogen Fall erblicken sie in der Spaltung desselben Esters durch Ammoniak und Phenylhydrazin [5]), sowie durch Anilin [6]).

G. Goldschmiedt und G. Knöpfer [7]). Ueber Allentricarbonsäureäthylester. — Der Ester entsteht in geringer Menge bei der Einwirkung von Natriumäthylat auf ein Gemisch gleicher Moleküle $\beta\beta$-Dibromacrylsäureester [8]) und Malonsäureester: $(CO_2C_2H_5)-CH=CBr_2 + Na_2C(CO_2C_2H_5)_2 = (CO_2C_2H_5)_2-CH=C=C(CO_2C_2H_5)_2 + 2NaBr$. Die Abänderung der Versuchsbedingungen war ohne Einflufs auf die Ausbeute. Der neue Ester bleibt theils beim Auflösen des abgeschiedenen Bromnatriums in kleinen Kryställ-

[1]) Conrad und Guthzeit, a. a. O. — [2]) Ruhemann und Morrell, Chem. Soc. J. 53, 259. — [3]) An einer anderen Stelle wird angegeben, dafs die Concentration der Salzsäure von untergeordneter Bedeutung sei und von 1 bis 16 Proc. schwanken dürfe. — [4]) Der Kühler mufs an das Siedegefäfs möglichst dicht (Glas an Glas) angefügt werden. — [5]) Ruhemann u. Morrell, a. a. O., S. 374. — [6]) Band, Ann. Chem. 285, 108. — [7]) Monatsh. Chem. 17, 506—514. — [8]) Derselbe wurde nach Petri (JB. f. 1879, 630) bereitet und siedete bei 212°.

chen zurück, theils scheidet er sich aus der ätherischen Lösung des öligen Reactionsproductes ab. Er ist in Aether schwer löslich und kann durch Umkrystallisiren aus viel kochendem Aether gereinigt werden. So bildet er kleine, harte, wohlausgebildete Prismen (nach der Zeichnung Tafeln) vom Schmelzpunkt 107°, die sich in Wasser und Alkalien nicht, in Aether, Ligroin und Benzol schwer, in Eisessig leicht lösen. Die Krystalle sind monoklin. $a:b:c = 0{,}70 : 1 : ?$ $\beta = 70^1/_2{}^0$. Formen (001) (110); bisweilen unvollzählige Flächen einer positiven Pyramide. Die Symmetrieebene geht durch den stumpfen Winkel des Prismas. Auslöschung auf (001) parallel den Diagonalen. Ebene der optischen Axen senkrecht zur Symmetrieebene. Nach dem Axenbilde ist *c* die erste Mittellinie und fällt mit der Symmetrieaxe zusammen. Doppelbrechung stark. Der Ester wird von Brom nicht verändert. Seine alkoholische Lösung giebt mit ammoniakalischer Silber- oder Kupferlösung keinen Niederschlag. Auch beim Kochen mit Kalilauge wurde kein Gas erhalten, welches auf ammoniakalische Silberlösung oder Sublimatlösung eingewirkt hätte. Der Ester enthält danach keine Acetylenbindung. Hieraus ergiebt sich die obige Constitutionsformel. Woraus das syrupöse Hauptproduct der Reaction besteht, konnte nicht ermittelt werden.

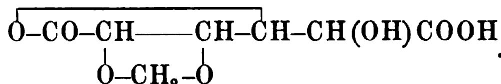
W. Henneberg und B. Tollens[1]). Ueber die Monomethylenzuckersäure. Während in der Gluconsäure vier Atome Wasserstoff durch zwei Methylene ersetzt werden können, tritt in die Zuckersäure nur ein Methylen ein. Zur Darstellung der Säure werden je 20 g saures zuckersaures Kali, 30 g 40 proc. Formaldehyd und 15 g Salzsäure ($D = 1{,}18$) entweder direct oder nach ein- bis zweistündigem Erhitzen auf 110° in einem Schwefelsäure und Kalk enthaltenden Exsiccator der Verdunstung überlassen. Die nach einigen Wochen entstandene Krystallmasse wird abgesogen und aus Wasser mit Thierkohle auskrystallisirt, wodurch schöne, oft 1 cm lange, prismatische Krystalle erhalten werden. Diese entsprechen der Formel $C_6H_8(CH_2)O_8$, sind aber nach ihrem Verhalten gegen Basen als eine krystallwasserhaltige *Lactonsäure*, $C_6H_6(CH_2)O_7 + H_2O$, aufzufassen. Sie verlieren das Wasser bei 100° (sehr langsam auch im Exsiccator bei Sommerwärme). Die wasserhaltige Säure schmilzt bei 144 bis 146°, die wasserfreie bei 176 bis 178°. Sie löst sich bei 13° in 41,7 Thln. Wasser,

---

[1]) Ann. Chem. 292, 40—53.

bei Siedehitze in circa 10 Thln. Sie ist stark rechtsdrehend $[\alpha]_D =$ + 117,5°. Die Säure neutralisirt in der Kälte zunächst 1 Aeq. Alkali, beim Stehen eine gröfsere Quantität und in der Wärme 2 Aeq., überschüssiges Alkali oder Erdalkali bewirkt in der Wärme Gelbfärbung und Caramelgeruch; dies ist bei Darstellung der Salze zu beachten, widrigenfalls statt krystallinischer Salze gelbe bis braune Syrupe erhalten werden. Durch Kochen mit 5 proc. Schwefelsäure oder concentrirter Salzsäure wird die Methylenzuckersäure nicht verändert. Das *Natriumsalz*, $C_7H_8O_8Na_2 . 2^1/_2 H_2O$, wird aus der ganz allmählich neutralisirten Lösung der Säure durch Alkohol gefällt und aus Alkohol umkrystallisirt. Seidenglänzende Schüppchen. Das *Kaliumsalz*, $C_7H_8O_8K_2 . H_2O$, durch Alkohol als Syrup gefällt, wird beim Umkrystallisiren aus dünnem Alkohol in feinen Nadeln erhalten. Das Krystallwasser entweicht bei 110° noch nicht und ist nicht direct bestimmt. Die mit *Ammoniak* übergossene Säure gab schöne dicke Säulen (saures Salz?), die sich in weiterem Ammoniak wieder lösten. Das durch Alkohol gefällte neutrale *Ammoniumsalz*, $C_7H_8O_8(NH_4)_2 . H_2O$, krystallisirt aus verdünntem Alkohol in schönen langen Nadeln, die schon unter 100° entwässert werden. *Magnesiumsalz*, $C_7H_8O_8Mg$ (+ H_2O?), ein gelber Syrup, der durch Verreiben mit absolutem Alkohol zu einem weifsen Pulver wird. *Calciumsalz*, $C_7H_8O_8Ca . 4 H_2O$, löst sich erst in sehr viel Wasser und scheidet sich aus der eingedampften Lösung in schönen, mikroskopischen, sechsseitigen Täfelchen ab. Das *Strontiumsalz*, $C_7H_8O_8Sr . 4 H_2O$, ist dem Calciumsalz sehr ähnlich. Die mikroskopischen sechsseitigen Täfelchen, die es bildet, sind besonders charakteristisch und zur Erkennung der Säure geeignet. Das *Baryumsalz*, $C_7H_8O_8Ba . 4 H_2O$, ist eine weifse, in Wasser lösliche, aber nicht krystallisirende Masse. Wird Methylenzuckersäure mit Wasser und *Kupferoxyd* gekocht, so entsteht eine tiefblaue Lösung, aus der Alkohol einen amorphen Niederschlag abscheidet; sehr langsam bilden sich darauf an den Wänden des Gefäfses blaugrüne, glänzende Krystalle eines *Kupfersalzes*, $C_7H_8Cu + CuO + 2 H_2O$. Das *Zinksalz*, $C_7H_8O_8Zn . 3 H_2O$, scheidet sich beim Kochen der Säurelösung mit Zinkoxyd krystallinisch ab. Aus kochendem Wasser umkrystallisirt: mikroskopische, längliche Blättchen. Das *Bleisalz*, $C_7H_8O_8Pb$, (lufttrocken) wurde aus dem Kaliumsalz durch Bleiacetat gefällt. Der *Aethylester*, $C_9H_{14}O_8 = C_7H_7O_7 . C_2H_5 + H_2O$, wird durch Kochen der Säure mit Alkohol und einigen Tropfen concentrirter Salzsäure erhalten und bildet sich auch aus den Materialien der Darstellung der Säure bei Mitwirkung von Alkohol. Er bildet

lange, feine Nadeln, die unter vorheriger Bräunung bei 192 bis 194° schmelzen und bei 100° 1 Mol. Wasser verlieren. Der Ester, welcher als neutraler Ester der Monomethylenzuckersäure aufzufassen ist, reagirt erkennbar sauer, Alkalien verseifen ihn in der Wärme unter Bildung der secundären Salze. Die Säure hat wahrscheinlich die Constitution



J. M. Lovén[1]). Einige in Bezug auf den Schwefel unsymmetrische Homologe der Thiodiglycolsäure und der Sulfodiessigsäure. — Solche Säuren können erhalten werden, indem man die basischen Salze von Mercaptosäuren auf Salze halogenisirter Fettsäuren einwirken läfst, z. B. basisches thiohydracrylsaures Natron[2]) auf monochloressigsaures Natron, wodurch Thioglycolhydroacrylsäure entsteht nach der Gleichung: $NaOCO–CH_2–CH_2–SNa + ClCH_2–COONa = NaCl + NaOCO–CH_2–CH_2–S–CH_2–COONa$. Diese Reactionen vollziehen sich in concentrirter wässriger Lösung sehr leicht, gewöhnlich sofort unter Wärmeentwicklung; durch kurzes Digeriren auf dem Wasserbade werden sie vollendet. Man säuert dann an und schüttelt wiederholt mit Aether aus. Genau dieselbe Säure wird erhalten, wenn man basisch thioglycolsaures Natron mit β-jodpropionsaurem Natron umsetzt; der zweiwerthige Schwefel verhält sich also symmetrisch. Die *Thioglycolhydracrylsäure (Propansäurethio-3,2-äthansäure)*, $COOH–CH_2–CH_2S–CH_2–COOH$, bildet undeutliche, zu Krusten vereinigte, in Wasser, Alkohol und Aether leicht lösliche Krystalle vom Schmelzpunkt 94°. Aus ihrer elektrischen Leitfähigkeit[3]) ergiebt sich die Affinitätsconstante = 0,025 (die der Thiodiglycolsäure ist 0,049, die der Thiodihydracylsäure 0,0078). *Thiolactylglycolsäure (Propansäurethio-2,2-äthansäure)*, $COOH–CH(CH_3)S–CH_2–COOH$, aus basisch thiomilchsaurem und monochloressigsaurem Natron dargestellt, bildet leicht lösliche, etwas hygroskopische Blätter vom Schmelzpunkt 87 bis 88°. Affinitätsconstante = 0,048. *Thiolactylhydracrylsäure (Propansäurethio-2,3-propansäure)*, $COOH–CH(CH_3)S–CH_2–CH_2–COOH$, aus basisch thiomilchsaurem und β-jodpropionsaurem Natron, bildet luftbeständige, ziemlich grofse Prismen vom Schmelzpunkt 72 bis

[1]) Ber. 29, 1139—1143. — [2]) Die Lösung desselben stellt man am bequemsten dar, indem man zu in Wasser suspendirter Dithiodihydracrylsäure allmählich so viel Natriumamalgam hinzufügt, dafs auf 1 Mol. Säure 4 Mol. Natrium kommen. — [3]) Zeitschr. physik. Chem. 13, 550.

73°. Affinitätsconstante 0,021. Durch Oxydation der vorstehenden, mit Natriumcarbonat neutralisirten Säuren mit 2 proc. Kaliumpermanganatlösung (4 Mol. Permanganat auf 3 Mol. Säure) unter gleichzeitigem Durchleiten von Kohlensäure zur Sättigung des freien Alkalis werden sie zu den um O_2 reicheren Sulfosäuren oxydirt. Man zieht dieselben nach dem Concentriren der filtrirten Lösung und Ansäuern durch Aether aus. *β-Sulfonpropionessigsäure (Propansäuresulfon-3, 2-äthansäure)*, $COOH-CH_2-CH_2-SO_2-CH_2-COOH$, krystallisirt in glänzenden, luftbeständigen Blättern, die bei 154 bis 155° schmelzen und in Wasser, Alkohol und Aether leicht löslich sind. Affinitätsconstante = 0,51, demnach eine ziemlich starke Säure. *α-Sulfopropionessigsäure (Propansäuresulfon-2, 2-äthansäure)*, $COOHCH(CH_3)SO_2-CH_2COOH$, bildet kleine, undeutliche, sehr leicht lösliche Blätter vom Schmelzpunkt 129°. Affinitätsconstante = 1,24, also nahe der der Sulfoessigsäure (K = 1,3). — *α-β-Sulfodipropionsäure (Propansäuresulfon-2, 3-propionsäure)*, $COOH-CH(CH_3)-SO_2-CH_2-CH_2COOH$, krystallisirt in fast mikroskopischen, kreideweifsen, zu kugeligen Aggregaten vereinigten Nadeln vom Schmelzpunkt 131°. Sie ist luftbeständig und sehr leicht löslich.

v. Cochenhausen[1]). Lanolinum anhydricum, *Adeps lanae* und Wollfett, zugleich eine Kritik der Arbeiten von Lipschütz. — Nachdem im ersten Theile die Unrichtigkeit der schon von Hertig[2]) zurückgewiesenen Behauptungen Lipschütz'[3]), dafs nicht nur Kochen unter Druck mit $^2/_1$-normaler Kalilauge, sondern sogar schon einstündiges Kochen mit $^1/_2$-normaler Lauge über freiem Feuer für die Untersuchung des Wollfettes unbrauchbar sei, sowie der ferneren Behauptung Lipschütz', dafs die Behandlung des Wolfettes mit alkoholischer Kalilauge in der Wärme jeder Gesetzmäfsigkeit entbehre, nachgewiesen worden, werden im zweiten Theile die Resultate der auf fractionirter Verseifung beruhenden Untersuchung zweier käuflicher Sorten von *Adeps lanae* sowie des käuflichen *Lanolinum anhydricum*, dann von drei von dem Verfasser aus Wollwaschwässern dargestellten Sorten Wollfett und mehrerer Wollfette des Handels mitgetheilt. Die gröfstentheils aus Tabellen bestehende Abhandlung gestattet keinen specielleren Auszug.

K. Dieterich[4]). Ueber kritische Temperaturen von Fett-

[1]) Dingl. pol. J. **299**, 233—239 und 256—261. — [2]) Daselbst **298**, 118. — [3]) Pharmac. Zeitg. **40**, 643 und 694. — [4]) „Helfenberger Annalen" 1890, 148—151; Pharm. Centralh. 1896, Nr. 39; Chem. Centr. **67**, II, 852—853.

säuren. — Es wurde die „kritische Temperatur“ [1]) einer Anzahl von Fettsäuren bestimmt, indem statt der von Weifs für Fette angewandten Mischung, in welcher sich die Fettsäuren [2]) meist schon in der Kälte klar lösen, eine Mischung von 75 Thln. 90 proc. Alkohol und 25 Thln. Wasser benutzt wurde. Aber selbst mit dieser ist die genannte Temperatur für eine Reihe von Fettsäuren nicht bestimmbar. Da diese Bestimmung zudem nur von beschränkter Anwendbarkeit zur Erkennung von Verfälschungen ist, so kann bezüglich der erhaltenen Zahlen hier auf die unten genannten Quellen verwiesen werden.

Alex Hébert [3]) machte eine weitere Mittheilung über *einige ölhaltige Samen.* 1. *I'Sano* oder *Ungueho* stammen von einem grofsen Baume der Familie *Olacineae*, der bei Kétabi und Brazzaville in französisch Congo vorkommt. Die Früchte sind Steinfrüchte von über 3 cm Länge und 2,4 cm Breite; der ovoide Kern von 2,7 cm Länge enthält einen ölhaltigen Samen, dessen Geschmack an den der Haselnufs erinnert. Der Same giebt bei der Extraction mit Benzin etwa 60 Proc. Oel (auf Trockensubstanz bezogen). Die Analyse des entölten, stickstoffreichen Rückstandes und der Samenschale wird näher angegeben. Das Oel ist ziemlich zähe, erstarrt auch bei —15° nicht, von röthlicher Farbe, fadem Geschmack und der Dichte 0,973 bei 23°, in Alkohol sehr wenig löslich, sehr leicht trocknend. Die daraus dargestellten Bleisalze sind in Aether vollkommen löslich. Die freien Fettsäuren konnten durch fractionirte Fällung der Baryumsalze in 75 Proc. „Leinölsäure“ (d. h. einer 4 Atome Brom absorbirenden Säure), 15 Proc. Oelsäure und 10 Proc. einer ebenfalls Br_4 absorbirenden Säure $C_{14}H_{20}O_2$, welche sich an der Luft sogleich rosa färbt und sehr veränderlich ist, geschieden werden. Sie wird nach ihrem Ursprung *Isanosäure* genannt und in einer folgenden Abhandlung näher beschrieben. — 2. *Mohamba.* Diese ähneln den vorigen sehr, der Same giebt jedoch beim Erhitzen mit Benzol nur 12 Proc. Oel. Von dem an Stickstoff und Amylum reichen Rückstande, sowie von der Samenschale wird die Analyse angegeben. Das Oel ist von gelber Farbe, noch bei —15° flüssig, von der Dichte 0,915 bei 23°. Das daraus dargestellte Bleipflaster ist hart, in Aether vollkommen löslich. Die freie Säure scheidet einen festen Antheil aus, der aus

---

[1]) Hierunter versteht Weifs die Temperatur, bei welcher sich 5 g Fett, in einer Mischung von je 10 ccm Alkohol (90 proc.) und Aether heifs gelöst, wieder ausscheiden (a. a. O. S. 139). — [2]) Unter „Fettsäuren“ sind hier die aus den Fetten durch Verseifung erhaltenen *Säuregemische* zu verstehen. — [3]) Bull. soc. chim. [3] 15, 935—941.

Aether in Blättern vom Schmelzpunkt 34 bis 35° krystallisirt und 2 Atome Brom aufnimmt, so dafs er der Reihe $C_n H_{2n-2} O_2$ anzugehören scheint. Der flüssig bleibende Antheil besteht aus Oelsäure. — 3. *Aceituno.* Diese efsbaren Steinfrüchte stammen von einer Species des Genus *Simaruba (Rutaceae)*, dem wilden Oelbaum des centralen Amerikas, und werden in der Umgebung von Gatica (Republik San Salvador) gewonnen, wo sie zur Seifenbereitung dienen. Die Frucht besitzt einen adstringirenden und zugleich süfsen Geschmack. Benzin zieht aus dem Samen ein festes, gelbliches Oel aus, das bei 30° schmilzt. Die daraus dargestellte Fettsäure besteht aus festen und flüssigen Antheilen. Nach der Löslichkeit der Bleisalze in Aether besteht sie zu etwa gleichen Theilen aus gesättigten und ungesättigten Säuren. Erstere schmolzen bei 54 bis 55°, liefsen sich aber durch fractionirte Fällung mit Chlorbaryum in mehrere Antheile von den Schmelzpunkten 58 bis 59°, 44°, 38° zerlegen.

Alex Hébert[1]) hat, wie im vorigen Artikel angegeben wurde, eine *neue ungesättigte Fettsäure*, die *Isanosäure*, in den Isanosamen aufgefunden. Sie wird beim fractionirten Fällen der sehr verdünnten Ammoniumsalzlösung der gesammten, aus dem Oel gewonnenen Fettsäuren mit Chlorbaryum in den ersten Antheilen gefällt. Die mit Salzsäure abgeschiedene Säure ist fest und wird von der anhängenden öligen Säure durch Absaugen und Waschen mit verdünntem Alkohol befreit. Aus Aether krystallisirt sie in schönen Krystallblättchen vom Schmelzpunkt 41°, leicht löslich in Alkohol, Aether, Chloroform u. s. w. Sie färbt sich an der Luft sofort rosa, die Färbung nimmt mit der Zeit zu; man kann sie durch Lösen in Aether, welcher den rothen Körper nicht löst, wieder davon befreien. Auch die Salze sind ebenso veränderlich. Sie scheint nach der Elementaranalyse und der Metallbestimmung im Silber- und Baryumsalz die Formel $C_{14} H_{20} O_2$ zu besitzen[2]), mit welcher auch die kryoskopische Molekulargewichtsbestimmung im Einklang steht. Es gelingt nicht, sie durch Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure auf 200° in eine gesättigte Säure zu verwandeln, vielmehr tritt hierbei Bildung von harzigen und theerigen Substanzen ein. Auch mit Brom oder Chlor konnten keine festen Producte erhalten werden[3]). Die Bildung eines Isomeren nach Art der Elaïdinsäure gelang ebenfalls nicht. Beim Destilliren im

[1]) Bull. soc. chim. [3] 15, 941—945 — [2]) Das Silbersalz gab aber nur 31.05 Proc. Silber statt der berechneten 33,02 Proc. — [3]) Die aufgestellten Formeln $C_{14} H_{20} Cl_4 O_2$ und $C_{14} H_{20} Br_4 O_2$ scheinen hypothetischer Natur zu sein.

Vacuum zersetzt sie sich theilweise. Mit Wasserdämpfen ist sie kaum flüchtig. Folgende Salze wurden dargestellt: *Ammoniumsalz*: perlmutterartige Krystallblättchen, die sich an der Luft schnell rosa, dann blau färben. *Baryumsalz*; weifses Pulver, welches sich in heifsem Chloroform und Alkohol löst und daraus in mikroskopischen Krystallen abscheidet, die sich an der Luft röthen. *Silbersalz*; weifses, amorphes Pulver, sehr veränderlich an der Luft und am Licht. *Bleisalz*; amorphes, weifses Pulver, in Aether löslich.

P. M. Heyerdahl[1]). Neue Untersuchungen über den Dorschleberthran. — Der aus frischer Leber gewonnene Thran unterscheidet sich von dem aus alter durch seine niedrige Säurezahl. Diese steigt auch nicht durch Erhöhung der Ausschmelzungstemperatur, obwohl hierdurch Färbung und ranziger Geschmack zunehmen. Wird bei der Bestimmung der Acetylzahl der aus dem Thran dargestellten freien Fettsäuren der Luftsauerstoff absolut ausgeschlossen, so zeigt sich völlige Abwesenheit der alkoholischen Hydroxylgruppen. Das Ranzigwerden beruht auf der durch den Luftzutritt bedingten Bildung von Oxysäuren, sie wird verhindert durch Gewinnung des Thrans in einer Kohlensäureatmosphäre. Aus dem aus Leberthran gewonnenen Fettsäuregemisch wurde durch Bromiren in Eisessig ein Bromid, $C_{17}H_{26}Br_8O_2$, erhalten. Die zu Grunde liegende ungesättigte Säure $C_{17}H_{26}O_2$ wird *Terapinsäure* genannt. Die Oxydation der Thranfettsäuren mit Kaliumpermanganat bei 0° lieferte eine Säure $C_{19}H_{38}O_4$, die durch Acetylirung als Dioxysäure, $C_{19}H_{36}O_2(OH)_2$, erkannt wurde; die diesem Oxydationsproduct entsprechende Säure des Thrans wird *Jecoleïnsäure* genannt. Aufserdem wurde etwas Palmitinsäure isolirt. Das aus minderwerthigen Thranen unter 0° sich abscheidende Stearin ist ein Gemisch von Glyceriden gesättigter und ungesättigter Säuren.

Marazza, Ettore. Die Stearinindustrie. Praktisches Handbuch. Uebersetzt und frei bearbeitet von Dr. Carl Mangold. Verlag von B. F. Voigt. Weimar 1896. — Genanntes, von Mangold aus dem Italienischen übersetzte und durch eigene Zusätze vermehrte Werk wird von B. Lach[2]) einer sehr günstigen Besprechung unterzogen.

J. A. Mjoën[3]). Zur Kenntnifs des in *Secale cornutum* enthaltenen fetten Oeles. — Das Oel wurde aus dem grob gepulverten

[1]) Chem. Centr. 67, I, 171—172. — [2]) Chemikerzeit. 20, 670. — [3]) Arch. Pharm. 234, 278—283.

Mutterkorn mit Petroleumäther ausgezogen. Es war dunkelbraun, vom spec. Gewicht 0,9254 bei 15°, um so dickflüssiger, je niedriger die Temperatur; bei + 3° scheiden sich Glyceride ab, bei — 5° ist es immer noch etwas flüssig. Die nähere Untersuchung ergab: *Säurezahl* (von freien Fettsäuren) 4,95, *Verseifungszahl* 178,4, Reichert-Meifsl'sche Zahl 0,20, *Jodzahl* 71,08, Hehner'sche Zahl 96,31, *Esterzahl* 173,45, *Acetylverseifungszahl* 241,3, *Acetylzahl* 241,3 — 178,4 = 62,9. Die *freien Fettsäuren* schmolzen bei 39,5 bis 42° und ergaben: *Jodzahl* 75,09, *Acetylsäurezahl* 172,10, *Acetylverseifungszahl* 247,20, *Acetylzahl* 247,2 — 172,1 = 75,1, *Verseifungszahl* 182,45, mittleres Molekulargewicht 306,8. Die durch Verseifung des Oeles erhaltenen Säuren wurden durch Behandlung ihres Bleisalzes mit Aether in zwei Theile getheilt; das ätherunlösliche Bleisalz enthielt *Palmitinsäure*, das ätherlösliche ein Gemisch (von *Oelsäure* und einer *Oxyölsäure*) von der *Acetylsäurezahl* 169,75, *Acetylverseifungszahl* 251,60, *Acetylzahl* 251,60 — 169,75 = 81,85, Jodzahl 82,5. Aufserdem enthielt das Oel geringe Mengen von Cholesterin.

M. Passon[1]) beschreibt ein Verfahren zur Bestimmung von Senföl in Futterkuchen. — Dasselbe beruht darauf, dafs sich Allylsenföl nach der Methode von Kjeldahl oxydiren und das entstandene Ammoniak[2]) durch Titriren bestimmen läfst. Zum Auffangen des durch längeres Erhitzen mit Wasser verflüchtigten Senföls wurde Eisessig verwendet, in welchem sich Senföl löst, und die so erhaltene Lösung direct mit Schwefelsäure und Quecksilber erhitzt. Die Einzelheiten des Verfahrens müssen aus dem Original ersehen werden, welches an einigen Unklarheiten leidet. Die mit abgewogenen Mengen Senföl ausgeführten Versuche gaben befriedigende Resultate, ebenso die mit Rapskuchen angestellten genügende Uebereinstimmung mit den nach der Methode von Dirks und Schlicht[3]) erhaltenen Resultaten.

M. Weger[4]). Zur Kenntnifs der Siccative. — Ein sehr lesenswerther Aufsatz, speciell technologischen Inhalts, der zum Theil in einer Widerlegung der von H. Amsel[5]) über die Verwendung von harzsauren Metalloxyden zur Siccativbereitung geäufserten Bedenken und Dessen weiteren Ausführungen besteht, sich aber auszüglich nicht wiedergeben läfst.

A. J. Zacharia[6]). Ueber die Einwirkung von Chlor auf

[1]) Zeitschr. angew. Chemie 1896, 422. — [2]) Ob das „Ammoniak" nicht zum Theil aus Allylamin bestand, scheint nicht untersucht zu sein. — [3]) Zeitschr. anal. Chem. 30, 661. — [4]) Zeitschr. angew. Chem. 1896, 531—536. — [5]) Daselbst, S. 429—433. — [6]) Chem. Centr. 67, I, 100—101.

Propantriol (Glycerin) in Gegenwart von Jod. — Beim Durchleiten von Chlor durch jodhaltiges Glycerin wurden als flüchtige Producte Salzsäure und ein Oel erhalten, aus dem *Hexachlorpropanan (Hexachloraceton)* vom Siedepunkt 199 bis 201° isolirt wurde. Der Rückstand wurde in drei Antheile zerlegt: 1. In Wasser unlöslicher Theil. Aus diesem konnte nur durch Destillation mit Dampf Chloroform erhalten werden. 2. In Wasser löslich, in Aether unlöslich. Enthielt unangegriffenes Glycerin, Oxalsäure und Ameisensäure. 3. In Wasser und Aether löslich. Enthielt *Trichlorpropanol-2-säure (Trichlormilchsäure)* vom Schmelzpunkt 124° [1]) und Siedepunkt 140 bis 170° (45 mm Druck).

W. Wislicenus. Ueber die Isomerie der Formylphenylessigester [2]). — Die Resultate der eingehenden Untersuchungen über die beiden früher aufgefundenen isomeren Formen des *Formylphenylessigesters* [3]) führen zu dem Schlusse, dafs diese Formen *„tautomere“* oder *„pseudomere“* sind. Analoge Isomerien sind von Claisen [4]) und von Guthzeit [5]) entdeckt worden. Die thatsächliche Analogie besteht zuvörderst darin, dafs nur das eine der Isomeren die Eisenchloridreaction liefert, und darin, dafs sie durch Erwärmen in einander übergeführt werden können; allerdings ist diese Ueberführung bei den Guthzeit'schen Körpern nur in einem Sinne, bei den anderen wechselseitig ausführbar. Die Analogie zwischen den Isomeren des Verfassers und denen von Claisen ist gleichfalls vollkommen, denn während z. B. bei Claisen's *Dibenzoylaceton* die Form, welche die Eisenchloridreaction zeigt, in Alkali leichter löslich ist, als die andere, verhält es sich beim *Formylphenylessigester* umgekehrt. — Die experimentelle Untersuchung der beiden Ester hat oft recht unerwartete Erscheinungen gezeigt, so dafs der Verfasser die *Möglichkeit* nicht, wohl aber die Wahrscheinlichkeit in Abrede stellen will, dafs neue Erfahrungen in der Zukunft eine andere Erklärung der Isomerie als besser erscheinen lassen werden. Dabei wäre zunächst zu denken an eine *geometrische Isomerie* nach folgenden Formeln:



[1]) Die von anderen Autoren angegebenen Schmelzpunkte erklärt Verfasser durch das bisher nicht beachtete Krystallwasser der Säuren. Näheres ist darüber a. a. O. aber nicht angegeben. — [2]) Ann. Chem. **291**, 147—216. — [3]) JB. f. 1887, 1257; Ber. **28**, 767. — [4]) Ann. Chem. **277**, 184 und dieser Jahresbericht. — [5]) Ber. **26**, 2795 und Ann. Chem. **285**, 35.

Verfasser macht darauf aufmerksam, dafs die Reactionen, welche Claisen und v. Pechmann angewandt haben, um zu beweisen, dafs alle aus Ameisensäureester und Säureestern oder Ketonen entstehenden Condensationsproducte nicht *„Formyl“*, sondern *„Oxymethylenverbindungen“* seien, bei den beiden Formylessigestern *auch dann* zu isomeren Derivaten führen sollten, wenn dieselben geometrisch isomer wären. In der That ergaben sie aber stets identische Derivate, es sind also bei diesen Reactionen *jedenfalls* Umlagerungen anzunehmen, d. h. sie sind zu solchen Constitutionsbestimmungen wenig geeignet. — Direct *gegen* die Annahme einer *geometrischen Isomerie* der Formylphenylessigester spricht das verschiedene Verhalten der Isomeren gegen Eisenchlorid und die Analogie mit den *Tribenzoylmethanen* von Claisen, bei denen geometrische Isomerie ausgeschlossen ist. Direct *für* eine *Structurverschiedenheit* im Sinne der Formeln


$CHO—CH(C_6H_5)—COOC_2H_5$ und $C(OH) = C(C_6H_5)—COOC_2H_5$
Aldolform Enolform

sprechen das verschiedene Verhalten der beiden Körper gegen *Phenylcyanat* und die Resultate der Messung der *Refraction* und der *magnetischen Rotation*, welche von J. W. Brühl resp. W. H. Perkin ausgeführt worden sind und *in Uebereinstimmung mit dem Versuchsergebnifs mit Phenylcyanat* dem flüssigen, die Eisenchloridreaction liefernden α-Ester die Enolform, dem festen aber (β) die Aldolform zuweisen. Früher [1]) hatte der Verfasser das entgegengesetzte Verhältnifs vermuthet, weil der feste Ester stärker saure Eigenschaften zeigt, als der flüssige. Die von J. Traube ausgeführte Messung des *„molekularen Lösungsvolumens“* der beiden Ester ergab für den flüssigen Ester mit der Enolform übereinstimmende Werthe, für den festen Ester aber solche, welche sich direct weder mit der Enol-, noch der Aldolform in Einklang bringen lassen. — Mit dem vorliegenden Nachweis der Existenz zweier chemischer Individuen, welche sich durch die Atomgruppen –CH –CHO und >C=CH(OH) unterscheiden, verliert die Laar'sche Tautomeriehypothese ihre Allgemeingültigkeit. — *Das Verhalten der isomeren Formylphenylessigester* besitzt ein von der Frage nach der Art der Isomerie unabhängiges thatsächliches Interesse. Die beiden Formen stehen sich in ihren Stabilitätsverhältnissen so nahe, dafs man unter den gewöhnlichen Umständen kaum von einer stabilen und labilen Form sprechen kann. In Folge dessen rufen die geringsten Anstöfse Umlagerungen hervor, und das mag

[1]) Ber. 28, 769.

auch erklären, warum das Verhalten der Ester in Lösungen, sowie das Verhalten der Metallverbindungen so unerwartete und neue Erscheinungen zeigt. Es ist anzunehmen, dafs nunmehr ähnliche Verhältnisse öfter aufgefunden werden; dafs sie gerade bei den Formylphenylessigestern zuerst beobachtet wurden, ist wohl wesentlich durch den glücklichen Umstand ermöglicht worden, dafs sich die Ester durch die Eisenchloridreaction scharf und bequem unterscheiden lassen und dafs sie bei gewöhnlicher Temperatur verschiedenen Aggregatzustand besitzen. In reinem Zustande, geschützt vor äufseren Einflüssen, sind die beiden Formen fast beliebig lange haltbar. Ein Krystall der festen Verbindung genügt aber, die flüssige zur Umwandlung anzuregen, welche schliefslich fast vollständig wird. Umgekehrt verändert sich der feste Ester beim Stehen an der Luft. Höhere Temperatur begünstigt die flüssige Form, bei etwa 70° erfolgt die Umwandlung der festen Form ziemlich rasch (scheinbarer Schmelzpunkt). Lösungsmittel veranlassen ebenfalls Umlagerungen, welche aber meist zu einem Gleichgewichtszustande führen, in welchem beide Formen vertreten sind. So unterscheiden sich gleich concentrirte alkoholische Lösungen beider Ester nach ein bis zwei Tagen nicht mehr von einander. Das Verhältnifs, nach welchem schliefslich die beiden Formen in der Lösung vorhanden sind, ist abhängig von der Concentration der letzteren und von der Art des Lösungsmittels. In verdünnt alkoholischer Lösung ist die Eisenchloridreaction sehr schwach, in Chloroform- und Benzollösung aufserordentlich stark, d. h. sie nimmt, wenn fester Ester in letzteren Flüssigkeiten gelöst wird, mit der Zeit stark an Intensität zu. Aether steht zwischen diesen Extremen. Es scheint also hier die „dissociirende Kraft“ des Lösungsmittels einen Einflufs zu haben. — *Darstellung der Formylessigester.* 10 g Natrium in Drahtform werden mit 400 ccm reinem Aether, 71 g Phenylessigester, sowie 38 g Ameisensäureester zusammengebracht. Nach und nach wird die anfangs schwache Reaction heftiger und man kühlt vortheilhaft mit Eiswasser. Nach einigen Stunden ist eine ziemlich klare, gelbe Lösung entstanden, welche (nicht über einen Tag) stehen bleibt, dann mit kaltem Wasser ausgeschüttelt wird. Die wässrige Schicht wird mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert, ausgeäthert und die Aetherlösung im Vacuum über Schwefelsäure verdunstet, es hinterbleiben neben einander das feste und flüssige Isomere, welche durch Absaugen getrennt werden können. Durch mehrmalige Destillation im Vacuum in Portionen von 10 bis 20 g wird der *α-Ester, Oxymethylenphenylessigester* oder *Phenyloxacrylsäureester* ganz rein

erhalten, er siedet bei 135° unter 15 mm und bei 146° unter 25 mm Druck[1]). Wird er in Flaschen aufbewahrt, die hier und da geöffnet werden, so scheidet er nach kurzer Zeit Krystalle der festen Form ab, in zugeschmolzenen reinen Glasröhren aber hält er sich beliebig lange. Das specifische Gewicht fand W. H. Perkin zu $d\frac{15^0}{15^0} = 1{,}12435$, $d\frac{20^0}{20^0} = 1{,}12045$. Die Molekulargewichtsbestimmung in Benzol und Eisessig nach der Gefriermethode ergab im Mittel 188 statt 192. Der α-Ester ist mit organischen Flüssigkeiten in jedem Verhältnifs mischbar, in Wasser unlöslich. In Sodalösung löst er sich langsam und unvollständig. Der *β-Ester, der eigentliche Formylphenylessigester*, kann aus dem Rohproduct durch Verreiben mit Chloroform oder Benzol, Absaugen und Verreiben auf Thontellern unter Decken mit wenig Aether rein erhalten werden. Kleine Mengen können sogar aus Chloroform oder Benzol umkrystallisirt werden. Das specifische Gewicht des festen Esters bestimmte J. Traube zu 1,271. Die Molekulargewichtsbestimmung nach der Gefriermethode in Benzol und Eisessig ergab als Mittel von neun Versuchen 202 statt 192. Der β-Ester löst sich leicht in Alkohol, Essigester, Methylal, etwas weniger in Aether, noch weniger in Chloroform (circa 5 Proc. bei gewöhnlicher Temperatur), Benzol, Petroläther, Tetrachlorkohlenstoff, Oxalester und Malonsäureester. In dem α-Ester ist er ganz unlöslich. — Die Verbrennungswärme der beiden isomeren Formylessigester wurde von Raymund Schmidt bestimmt und pro Gramm gefunden zu 6868,3 cal. für den flüssigen und zu 6851,4 cal. für den festen Ester. Da man, um völlig vergleichbare Zahlen zu erhalten, zu letzterer Zahl noch die (unbekannte) Schmelzwärme der festen Verbindung addiren müfste, so mag die Verbrennungswärme des β-Esters in der That vielleicht etwas gröfser sein, als die α-Verbindung. Jedenfalls ist die Differenz zwischen denselben nur sehr gering. — Bei der *Eisenchloridreaction* des α-Esters fand Verfasser ähnliche Erscheinungen, wie sie Claisen, Bishop und Sinclair[2]) beim Oxymethylencampher beobachtet haben und welche auf die Existenz verschiedener Ferriverbindungen, wie FeR_3, $FeRCl_2$, FeR_2Cl, hindeuten. Wird die blauviolette Lösung vorsichtig mit Natriumacetat versetzt, so tritt Umschlag in Roth ein. Vorsichtiger Zusatz von Salzsäure ruft die alte blauviolette Färbung wieder hervor. Viel Acetat sowohl wie viel Salzsäure bringen die Färbung zum Verschwinden. Eine ähnliche Erschei-

[1]) Der Siedepunkt war früher zu hoch angegeben. — [2]) Ann. Chem. 281, 340.

nung fand der Verfasser an dem von Claisen [1]) dargestellten *Oxymethylenbenzylcyanid*, sowie an den Phenolen. Besonders auffallend ist sie beim Brenzcatechin, dessen grüne Eisenfärbung durch Natriumacetat in ein reines Violett umschlägt. Es scheint demnach, als ob die Bildung gefärbter Eisenverbindungen auf Zusatz von Eisenchlorid zur Lösung in der That eine specifische Eigenschaft der Körper mit der Gruppe –C=C(OH) sei und dafs die entstehenden gefärbten Eisenverbindungen das Eisen am Sauerstoff enthalten. Dafs der *Acetessigester*, dem man die Ketoform zuschreibt, die Eisenchloridreaction gleichfalls zeigt, kann wohl durch einen Gehalt an Enolform erklärt werden, der gar nicht bedeutend zu sein braucht. Die Beobachtungen an den isomeren Formylphenylessigestern machen es geradezu wahrscheinlich, dafs alle diese Körper in flüssigem Zustande Gemenge beider Formen sind. — Die Versuche, die Eisenchloridreaction allgemein zu colorimetrischen Messungen zu benutzen, sind bisher fehlgeschlagen. Speciell für den Oxymethylenphenylessigester wurde constatirt, dafs bei gleichbleibendem Verhältnifs von Eisenchlorid zu Ester die Intensität der Färbung ungefähr proportional der Concentration ist und dafs gleiche Volumina verschiedener Lösungen durch die gleiche kleine Menge Eisenchlorid um so intensiver gefärbt werden, je höher die Concentration des Esters ist. Somit konnten verschiedene Lösungen der Formylphenylessigester nach ihrem Gehalt an α-Ester colorimetrisch verglichen werden. Es fand sich auf diesem Wege, dafs sämmtliche Lösungen nach 48 Stunden im Gleichgewichtszustande angelangt sind, dafs dieser Gleichgewichtszustand derselbe ist, einerlei ob vom α- oder β-Ester ausgegangen wird, dafs derselbe in hohem Mafse von dem Lösungsmittel abhängt und dafs sich die verschiedenen Lösungsmittel nach der Stärke der Eisenchloridreaction, also dem Verhältnifs vom α- zum β-Ester im Gleichgewichtszustande, in folgende Reihe ordnen lassen: *Methylalkohol*, *Aethylalkohol*, *Aether*, *Schwefelkohlenstoff*, *Methylal*, *Aceton*, *Chloroform* und *Benzol*, wobei die Methylalkohollösung die schwächste Reaction zeigt, also am wenigsten Enolform enthält. In Uebereinstimmung mit diesen Befunden steht eine Beobachtung von J. Traube, dafs sich das specifische Gewicht der Chloroformlösung des α-Esters im Verlaufe von 24 Stunden nur wenig ändert, während es in äthylalkoholischer Lösung erheblich zunimmt [2]). — Durch die gleiche colorimetrische

---

[1]) Ann. Chem. 281, 327. — [2]) Ebenso verschiedene Beobachtungen von Brühl, siehe diesen Jahresbericht.

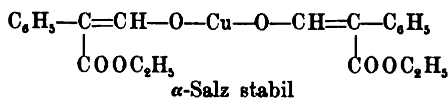
Methode liefs sich nachweisen, dafs beim Verdunsten einer alkoholischen Lösung die Menge der α-Form zunimmt, diese also durch höhere Concentration der Lösung begünstigt wird. — *Molekularrotation der Formylphenylessigester*[1]). Das Präparat von *α-Ester* wurde vor der Messung wiederholt auf 80 bis 100° erhitzt und rasch abgekühlt. Vor und nach dem zweiten Erhitzen zeigte sich die Dichte gleich. Die specifische Rotation ergab sich bei 15° zu 2,0369, die Molekularrefraction also zu 19,322. Der *β-Ester* wurde in Benzylalkohollösung gemessen. Eine 20,253 proc. Lösung zeigte im frischen Zustande die Dichte $d^{15°}_{15°} = 1{,}07457$, nach 24 Stunden = 1,07513. Zur Messung wurde die frisch bereitete Lösung verwendet. Es ergab sich bei 17,5° die Molekularrotation zu 16,544. Die Differenz der Molekularrotation der beiden Isomeren von 2,778 ist etwas kleiner als diejenige, welche sich für eine gesättigte und eine ungesättigte Verbindung der vorliegenden Art berechnet (3,101); das kann aber bei der Tendenz der Körper, in einander überzugehen, nicht Wunder nehmen. — *Das molekulare Lösungsvolumen der Formylphenylessigester*[2]) ergab sich für den *α-Ester* in Benzol $v_m = 170{,}8$ und 171,2, in Chloroform $v_m = 170{,}1$ und in Alkohol $v_m = 166{,}9$ und 167,2, während sich, nach den Untersuchungen von Traube[3]) für die Enolform berechnet, 170,4 in Benzol und Chloroform und 166,4 in Alkohol ergaben. Der *β-Ester* dagegen ergab in Benzol 165,6, in Chloroform 167,7 und in Alkohol 162,7 und 163,3, während sich für die Enolform 175,3 resp. 171,3 berechnet. Diese Nichtübereinstimmung ist wahrscheinlich durch das Vorliegen complexerer Moleküle in dem festen Ester zu erklären, welche beim Lösen nur theilweise in einfache zerfallen. In der That ergab das specifische Gewicht des reinen α-Esters fast genau das berechnete Molekularvolumen (171,5 statt 170,4), dagegen ergiebt sich aus dem spec. Gewicht des β-Esters das Molekularvolumen zu 151,1, während die Formel $CHO{-}CH(C_6H_5){-}COOC_2H_5$ 175,3 verlangt. — Die *Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf die Formylessigester* ergab bei beiden ganz das gleiche Product in der gleichen Ausbeute, nämlich das *Acetat des Oxymethylenphenylessigesters*, $CH_3{-}CO{-}O{-}CH{=}C(C_6H_5){-}COOC_2H_5$, wenn im geschlossenen Rohre auf 160° erhitzt wurde. Das Acetat ist ein unter 18 mm Druck bei 184° siedendes, in Wasser unlösliches Oel. Wird es in Schwefelkohlenstofflösung unter Kühlung mit einem Molekül Brom versetzt, so verschwindet

[1]) Von W. H. Perkin sen. mitgetheilt. — [2]) Von J. Traube mitgetheilt. — [3]) Ann. Chem. **290**, 43.

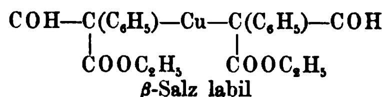
die braune Farbe im Verlaufe einiger Stunden und das nach Abdunsten des Schwefelkohlenstoffs zurückbleibende Oel erstarrt bald krystallinisch und wird aus Alkohol umkrystallisirt. Es ist das *Dibromid des Acetats* oder *o-Acetyl-αβ-dibromtropasäureester*, CH_3–CO–O–CHBr–CBr(C_6H_5)–COOC_2H_5, welcher bei 67° schmilzt. — Ebenso gaben die *beiden* isomeren Formylphenylessigester bei der *Einwirkung von Benzoylchlorid* in alkalischer Lösung das gleiche *Benzoat des Oxymethylenphenylessigesters*, C_6H_5–COO–CH =C(C_6H_5)–COOC_2H_5, welches aus Alkohol in grofsen glänzenden, rhomboëdrischen Prismen vom Schmelzpunkt 87 bis 88° krystallisirt. Das gleiche Product entsteht bei verschiedenen anderen Benzoylirungsmethoden. Da man in der alkalischen Lösung der Formylphenylessigester in der Hauptsache die β-Form annehmen mufs, so deutet die Entstehung des Benzoylderivates der α-(Enol-) Form darauf, dafs in einer solchen alkalischen Lösung die Benzoylgruppe eine gewisse Freiheit in der Wahl der Stelle hat, an welche sie sich bindet und daher diejenige wählt, welche ihr am günstigsten ist. — Die *Einwirkung von Phenylcyanat auf die Formylphenylessigester* wurde bei gewöhnlicher Temperatur und ohne Lösungsmittel vorgenommen, weil andernfalls Umlagerungen vorherzusehen waren. Dabei liefert der flüssige α-Ester einen Carbanilsäureester, während der β-Ester direct nicht reagirt. *Carbanilsäureester des Oxymethylenphenylessigesters*, C_6H_5–NH–COO.CH =C(C_6H_5)–COOC_2H_5. — Der *α-Ester* mischt sich mit Phenylcyanat ohne Erwärmung, nach etwa 14tägigem Stehen bei gewöhnlicher Temperatur im zugeschmolzenen Rohre beginnt Krystallisation, nach drei Monaten wurde das Rohr geöffnet, wobei sich etwas Druck zeigte, die Krystallmasse auf Thon gestrichen und aus Alkohol umkrystallisirt. Der Körper ist leicht löslich in Alkohol, Aether, Benzol, schwerer in Petroläther, unlöslich in Wasser. Er schmilzt bei 116° und scheint im Vacuum unzersetzt zu destilliren. Beim Erhitzen im offenen Rohre zersetzt er sich in die Componenten. — Wurde der feste *β-Ester* in gleicher Weise behandelt, so trat nur zum kleinsten Theil Lösung ein. Der gröfste Theil des Esters war auch nach drei Monaten unverändert. Der Carbanilsäureester konnte nur in ganz minimaler Menge nachgewiesen werden und war wohl aus primär durch Umlagerung gebildetem α-Ester entstanden. Um dem Einwande zu begegnen, dafs der Aggregatzustand des festen Esters ein Hindernifs für die Einwirkung des Phenylcyanats gewesen sei, wurde der gleiche Versuch mit dem *Oxymethylenbenzylcyanid*, CHOH=C.C_6H_5–CN, vom Schmelzpunkt 165 bis 166° gemacht, wobei in der That die Masse

fest wird und dann in der Hauptsache aus *Carbanilsäureester des Oxymethylenbenzylcyanids*, C_6H_5–NH–COOCH=C(C_6H_5)–CN, vom Schmelzpunkt 153 bis 154°, besteht. — Die Untersuchung der *Metallverbindungen der Formylphenylessigester* hat ergeben, daſs auch bei den Natrium- und Kupferverbindungen die gleiche Art der Isomerie auftritt, wie bei den freien Estern. — Der *Natriumoxymethylenphenylessigester (α-Natriumverbindung)*, CH(ONa)=C(C_6H_5)–$COOC_2H_5$, entsteht, wenn der flüssige Ester in absolut ätherischer Lösung mit Natrium behandelt wird, indem das Metall langsam unter Wasserstoffentwicklung verschwindet. Er erscheint als weiſse kugelige Krystallaggregate und bleibt zum Theil im Aether gelöst. Daneben tritt in geringer Menge eine pulverige Natriumverbindung auf, welche durch Abschlämmen mit Aether entfernt werden kann. Das Natriumsalz ist in Wasser, Alkohol und Essigester leicht, in Aether schwer, in Benzol gar nicht löslich. Es schmilzt unscharf bei 120°. Die alkoholische Lösung wird durch Eisenchlorid roth gefärbt. — Wird *β-Ester* in gleicher Weise behandelt, so tritt schwächere Wasserstoffentwicklung ein, das Natrium umgiebt sich mit einer gallertigen Masse und bleibt zum Theil unangegriffen. — Das trockne *α-Natriumsalz* liefert, mit verdünnter Schwefelsäure übergossen, sofort *α-Ester* in Form von Oeltröpfchen. Wenn man aber das Salz in Wasser löst und die Lösung eine Minute sich selbst überläſst, so scheidet überschüssige Schwefelsäure direct krystallisirten *β-Ester* aus und ein ätherischer Auszug liefert keine Eisenchloridreaction. Ebenso verhalten sich die Lösungen der beiden Ester in verdünnter Natronlauge. Wird die wässrige Lösung des α-Natriumsalzes nicht direct mit *überschüssiger* Schwefelsäure, sondern vorsichtig mit ganz kleinen Mengen derselben versetzt, so fällt öliger Ester aus und den gleichen Erfolg erzielt man beim Einleiten von Kohlensäure. Diese Erscheinungen lassen sich nur so deuten, daſs in der wässrigen Lösung ein rasch sich herstellendes Gleichgewicht zwischen wenig α-Salz und viel β-Salz besteht und daſs von Kohlensäure das α-Salz allein, von Schwefelsäure dieses leichter zersetzt wird, als die β-Verbindung. Dieser Deutung entspricht auch vollkommen das verschiedene Verhalten des trocknen, krystallisirten Natriumsalzes und seiner wässrigen Lösung gegen Eisenchlorid. Ersteres wandelt sich, mit viel Eisenchlorid übergossen, in eine tiefviolette weiche Masse um, die sich in Alkohol mit blauvioletter Farbe löst. Die wässrige Lösung wird in Eiskälte durch überschüssiges Eisenchlorid wenig intensiv blauviolett gefärbt und diese Färbung verschwindet nach wenigen Secunden,

indem sich eine weiſse krystallinische Masse abscheidet. — *α-Kupfersalz, Kupfer-Oxymethylenphenylessigester*, $C_{22}H_{22}O_6Cu + 2C_2H_6O$, wird erhalten durch Vermischen des α-Esters mit der berechneten Menge Kupferacetat in der 20fachen Menge Wasser gelöst. Es scheidet sich unter Erwärmung als grüne, aus heiſsem Alkohol in glänzenden Nädelchen krystallisirende Masse ab, ist unlöslich in Wasser, schwer löslich in Aether, leichter in Alkohol und Benzol. An der Luft, rascher beim Erwärmen, entweicht der Krystallalkohol und das alkoholfreie Salz schmilzt bei 171 bis 173°. Mit verdünnter Schwefelsäure übergossen, liefert das Salz direct flüssigen α-Ester. Beim Lösen in heiſsem Alkohol bleibt stets eine ganz geringe Menge einer tief dunkelgrünen Kupferverbindung zurück. — Das *β-Kupfersalz* erhält man durch Fällen der wässrigen Lösung des Natriumsalzes mit Kupfersulfatlösung in Eiskälte als hell bläulichgrünen Niederschlag. Er enthält basisches Kupfersalz, so daſs der Kupfergehalt etwas höher gefunden wurde, als er der Formel $C_{22}H_{22}O_6Cu$ entspricht. Von verdünnter Schwefelsäure wird der Niederschlag glatt unter Abscheidung des festen Formylphenylessigesters zersetzt. Beim Aufbewahren geht das β-Kupfersalz ziemlich rasch in die α-Verbindung über. Das Gleiche geschieht beim Erwärmen mit Alkohol, in welchem die β-Verbindung an sich nicht löslich zu sein scheint. Das Gesammtverhalten der beiden Kupferverbindungen spricht dafür, daſs sie sich nach den Formeln



und



unterscheiden. Verfasser macht darauf aufmerksam, daſs bezüglich der Isomerie der Metallverbindungen die Formylphenylessigester eine Sonderstellung einzunehmen scheinen, da bei den von Claisen beschriebenen Isomeren ein analoges Verhalten der Metallsalze nicht beobachtet wurde. — In einem Schluſswort wird noch hervorgehoben, daſs bei analogen Verbindungen, z. B. beim Formylpropionsäureester, eine Trennung der Isomeren bisher nicht durchführbar war, weil sie beide flüssig sind, daſs aber trotzdem auch hier das Bestehen einer analogen Isomerie nachgewiesen werden kann durch folgenden Versuch: Man löst den Ester in verdünnter Natronlauge, säuert mit überschüssiger

Schwefelsäure an und äthert aus. Die ätherische Lösung wird getheilt, ein Theil im Wasserbade einige Zeit erwärmt und dann wieder mit Aether aufs gleiche Volumen gebracht, schliefslich zu beiden Theilen gleichviel Alkohol und Eisenchlorid gesetzt. Die erhitzte Probe zeigt nun eine sehr viel intensivere Farbenreaction als die andere. Es hat also beim Erhitzen eine Umwandlung der einen Form in die andere stattgefunden.

Säureamide und Imide.

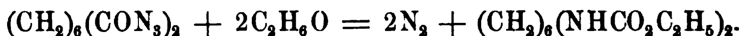
S. Hoogewerff und W. A. van Dorp. Einige Bemerkungen über die Einwirkung der Alkalihypochlorite und -hypobromite auf die Amide, mit Rücksicht auf eine Abhandlung von Weidel und Roithner[1]). — Bei der zuerst von A. W. Hofmann entdeckten Umwandlung der Säureamide in Amine mittelst Brom und nachheriger Behandlung mit Alkalihydrat ist die isomere Entstehung von Isocyansäureäthern anzunehmen, welche sogar in einzelnen Fällen isolirt worden sind. Die Verfasser haben bei einer Reihe von Untersuchungen[2]) bei dieser Reaction das Brom durch Alkalihypobromit ersetzt und in erster Linie die Alkaliverbindungen der Bromamide erhalten: $R.CO.NH_2 + KOBr = H_2O + R.CO.NKBr$. Sie nehmen nun an, dafs die letzteren eine intramolekulare Umlagerung erleiden, bei welcher das Bestreben des Stickstoffs, sich mit der positiveren Gruppe zu vereinigen, zur Geltung kommt: $\frac{K.N.Br}{O:\dot{C}.R} = \frac{K.N.R}{O:\dot{C}.Br}$, welche Verbindung sich alsbald in KBr und Isocyansäureäther, CO.NR, zersetzt. Diese Umlagerung ist vollkommen analog der nach Beckmann benannten der Imidchloride. Die Resultate der Arbeiten von Lengfeld und Stieglitz[3]) und van Dam[4]) bestätigen wesentlich diese Ansicht. Gegen Weidel und Roithner[5]) erheben die Verfasser den Vorwurf, dafs Dieselben die den fraglichen Gegenstand betreffenden Arbeiten nur ungenügend gekannt und insbesondere den angegebenen Mechanismus der Reaction in nicht einwandfreier Weise erklärt hätten.

Th. Curtius und H. Clemm. Ersatz von Carboxyl durch

---

[1]) Rec. trav. chim. Pays-Bas 15, 107—115. — [2]) Daselbst 5, 252; 6, 373; 8, 173; 9, 33; 10, 4. — [3]) Amer. Chem. J. 15, 516; 16, 370. — [4]) Dieser Jahresbericht, S. 843. — [5]) Monatsh. Chem. 17, 172—190.

Amid in mehrbasischen Säuren[1]). — Die von Curtius[2]) entdeckte Reaction, die Acide einbasischer Säuren in Amine umzuwandeln, wurde auf die Acide mehrbasischer Säuren übertragen. Die Versuche mit *Korksäure* werden mitgetheilt. — Korksäuremethylester (1 Mol.) wird zu $2^1/_2$ Mol. nahezu siedendem Hydrazinhydrat zufliefsen gelassen. Das *Korksäurehydrazid*, $(CH_2)_6(CONH.NH_2)_2$, bildet, aus Alkohol umkrystallisirt, farblose Blättchen vom Schmelzpunkt 185 bis 186°. In kaltem Wasser und Alkohol schwer löslich. — Durch Zusatz von $2^1/_2$ Mol. Natriumnitrit zur Lösung in viel Wasser und Ansäuern mit Essigsäure wird es in *Korksäureacid*, $(CH_2)_6(CON_3)_2$, verwandelt, farblose Nadeln, die bei ca. 25° schmelzen, unlöslich in Wasser, leicht löslich in den übrigen Lösungsmitteln. Es besitzt angreifenden Geruch, ist flüchtig und verpufft unter Detonation beim Erwärmen. — Wird es mit absolutem Alkohol gekocht, so entweicht Stickstoff und es entsteht *Hexamethylendiäthylurethan*, $(CH_2)_6(NHCO_2.C_2H_5)_2$, nach der Gleichung



$$(CH_2)_6(CON_3)_2 + 2C_2H_6O = 2N_2 + (CH_2)_6(NHCO_2C_2H_5)_2.$$

Wird dieses mit concentrirter Salzsäure im Rohr auf 100° erhitzt, so geht es unter Abspaltung von Kohlensäure und Alkohol in *salzsaures Hexamethylendiamin*, $(CH_2)_6(NH_2,HCl)_2$, über. Aus absolutem Alkohol krystallisirt das Salz in farblosen Nadeln, die bei 270° noch nicht geschmolzen sind. — Das freie *Hexamethylendiamin*, $(CH_2)_6(NH_2)_2$, wird aus dem Salz durch Zerlegen mit concentrirter Kalilauge und Extraction mit Chloroform erhalten. Es stellt eine wasserhelle Flüssigkeit von eigenthümlichem Geruch vor, die zwischen 192 bis 195° siedet und zu farblosen Krystallblättern erstarrt, die gegen 40° schmelzen. — *Dibenzoylhexamethylendiamin*, $(CH_2)_6(NH.COC_6H_5)_2$, bildet farblose Krystalle vom Schmelzpunkt 154 bis 155°. — Das aus Fleisch dargestellte Dibenzoylhexamethylendiamin von Garcia[3]) schmilzt niedriger, nämlich bei 125°.

O. Loew. Das Asparagin in pflanzenchemischer Beziehung[4]). — Einen Anhaltspunkt zur Beurtheilung der Frage nach Bildung der Eiweifskörper in den Pflanzen kann durch das Studium der Vorstufen der Eiweifskörper gewonnen werden. Als solchen Vorstufen begegnen wir constant und in gröfserer Menge nur dem Asparagin. Dasselbe findet sich normaler Weise in fast allen

[1]) Ber. **29**, 1166. — [2]) Ber. **27**, 778; J. pr. Chem. [2] **50**, 289. — [3]) Zeitschr. physiol. Chem. **17**, 543. — [4]) Chemikerzeit. **20**, 143—147.

Theilen vieler Pflanzen und tritt auch immer dann auf, wenn die Menge der Kohlenhydrate abnimmt, wie z. B. bei Verhinderung der Assimilation. In vielen Fällen sind die Proteïnstoffe die Quelle für das Asparagin, deren Spaltung unter Einwirkung eines trypsinartigen Enzymes vor sich geht. Das Auftreten des Asparagins macht sich schon in einem sehr frühen Stadium bemerklich, seine Menge nimmt stetig zu, während die der anderen stickstoffhaltigen Spaltungsproducte abnimmt. In anderen Fällen ist jedoch das Asparagin als Product eines synthetischen Vorganges aufzufassen. Bei diesem Procefs wirken die aus dem Boden aufgenommenen Ammonsalze günstiger als die Nitrate, da erstere niemals in den Pflanzen nachgewiesen sind, wogegen letztere sich oft reichlich in Stengel und Wurzel finden. Wie der Mangel an Kohlenhydraten die Bildung von Asparagin aus Proteïnstoffen herbeiführt, so bedingt andererseits eine reichliche Zufuhr von Kohlenhydraten eine rasche Umwandlung des Asparagins in Eiweifs und lebendes Protoplasma. Dafs diese Eiweifsbildung auch im Dunkeln vor sich gehen kann, wurde durch Versuche von Kinoshita bewiesen und es liegt deshalb kein Grund vor, die Eiweifsbildung nur den belichteten Blättern zuzuschreiben, den Wurzeln aber abzusprechen. Wie nachweislich weinsaure und essigsaure Salze den Pilzen zu Wachsthum und Entwicklung, also auch zur Eiweifsbildung dienen können, so wurde auch bewiesen, dafs Methylalkohol, methylschwefligsaures und formaldehydschwefligsaures Natron und Hexamethylentetramin als Kohlenstoffquellen bei der Eiweifsbildung verwendbar sind. Es beginnt dieser Procefs also bei Vorhandensein einer Atomgruppe, welche nur ein einziges Kohlenstoffatom enthält, die nur *Formaldehyd* oder die mit diesem isomere zweiwerthige Gruppe $= CH . OH$ sein kann. Diese Atomgruppe mufs zuerst hergestellt werden, entweder durch Oxydation beim Athmungsprocefs oder durch Spaltung bei der Gährung. Es ist ferner anzunehmen, dafs aus allen so verschiedenen Stickstoffquellen zuerst immer dasselbe Product, sei es durch Oxydation oder durch Reduction, hergestellt werden müsse und dafs dieses nur das *Ammoniak* sein könne. Das chemische Verhalten der Eiweifskörper führt weiter zu dem Schlufs, dafs aus Sulfaten oder aus organischen Schwefelverbindungen bei Assimilation des Schwefels zuerst *Schwefelwasserstoff* gebildet werden müsse. Die Grundlagen für die Eiweifsbildung sind also drei sehr einfache Verbindungen. Da man Keime dieser Verbindungen in den Zellen nachweisen kann, so mufs man annehmen, dafs diese Atomcomplexe entweder nur in dem Mafse im Protoplasma hergestellt werden,

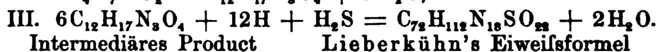
als sie unmittelbare Verwendung finden können oder dafs jeder Ueberschufs des einen oder des anderen sofort in unschädliche andere Producte umgewandelt wird. Sind alle Verhältnisse günstig, so geht bei Ueberschufs von Kohlenhydrat die Eiweifsbildung so rasch vor sich, dafs kein intermediäres Product beobachtet werden kann. Da in der Eiweifsmolekel die Anzahl der Stickstoff- zu den Kohlenstoffatomen sich wie 1:4 verhält, so mufs auch der durch Condensation das Eiweifs liefernde Complex dieses Verhältnifs aufweisen. Nun ist aber bei Ueberschufs von Ammoniak bezw. stickstoffliefernдem Material Asparagin als constantes Product anzutreffen; es ist, als ob durch das Ammoniak ein Zwischenproduct in Form eines Derivates festgelegt wäre. Soll aber aus Asparagin wieder ein Körper entstehen, welcher der Condensation fähig wäre und jenes Verhältnifs zeigte, so kann dies nur der hypothetische *Aldehyd* der *Asparaginsäure* sein. Zwar liefern Formaldehyd und Ammoniak unter gewöhnlichen Bedingungen das Hexamethylentetramin. Man kann jedoch annehmen, dafs unter anders gelagerten Verhältnissen, im lebenden Protoplasma, die Condensation in folgender Weise verlaufe:



I. $4CH_2O + NH_3 = CHO.CH(NH_2).CH_2.CHO + 2H_2O$,
Asparaginsäurealdehyd



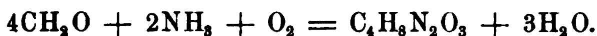
II. $3C_4H_7NO_2 = C_{12}H_{17}N_3O_4 + 2H_2O$,



III. $6C_{12}H_{17}N_3O_4 + 12H + H_2S = C_{72}H_{112}N_{18}SO_{22} + 2H_2O$.
Intermediäres Product — Lieberkühn's Eiweifsformel

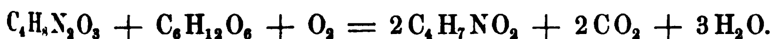
Bei Gleichung II ist noch die Annahme zu machen, dafs die Condensation zwischen Aldehyd- und Methylengruppen erfolgt und dafs die Amidogruppen vor dem Eingriff bewahrt bleiben. Bei Gleichung III ist die Condensation nach dem Typus der Pinakonbildung angenommen. Dem so entstehenden Producte würde wegen des Zusammenvorkommens zahlreicher Aldehyd- und Amidogruppen in einer Molekel eine grofse Labilität, eine lebhafte Atombewegung und deshalb ein erheblicher Grad von kinetischer Energie zukommen: labiles, actives Albumin. Aus diesem geht durch Organisation das lebende Protoplasma hervor, während das unter dem Verlust des Aldehydcharakters entstehende, stabilere Umwandlungsproduct dem Albumin, dem gewöhnlichen, in pflanzlichen und thierischen Säften gelösten Reserveeiweifs entspricht, welches nur noch einen Theil des Stickstoffs in Amidform enthält. Beim Aushungern der grünen Pflanzen durch Verdunkelung werden, wenn die Kohlenhydrate verbraucht sind, die Reserveproteïnstoffe zur Unterstützung der Respiration herangezogen, indem sie zunächst in leichter verbrennliche Amido-

körper gespalten werden, aus denen im Athmungsprocefs der Stickstoff als Ammoniak frei wird. Der Formaldehyd, welcher zur Bildung des aufzuspeichernden Asparagins nöthig ist, kann bei unvollkommener Verbrennung eines Theiles der Amidokörper gebildet werden, während im anderen Fall, in dem Asparagin aus Zucker und von aufsen zugeführtem Ammoniak entsteht, derselbe durch Zersetzung des Zuckers geliefert wird. Die Asparaginbildung erscheint demnach unter scheinbar verschiedenen Bedingungen stets als derselbe Procefs, der durch folgende Gleichung zur Anschauung gebracht werden kann:



$$4CH_2O + 2NH_3 + O_2 = C_4H_8N_2O_3 + 3H_2O.$$

Das Asparagin wird im Stoffwechsel erst dann wieder verwerthet, wenn genügende Mengen stickstofffreier Materie (meistens wohl Glucose) sich angesammelt haben. Es beginnt zunächst die Reduction zum Aldehyd der Asparaginsäure, wobei die als NH_3 abgespaltene Hälfte des Stickstoffs mit dem Zucker noch eine zweite Molekel liefert:



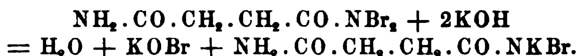
$$C_4H_8N_2O_3 + C_6H_{12}O_6 + O_2 = 2C_4H_7NO_2 + 2CO_2 + 3H_2O.$$

Der gebildete Aldehyd wird dann rasch weiter condensirt zu Eiweifs.

W. van Dam. Ueber die Einwirkung unterbromigsaurer Alkalien auf Succindiamid[1]). — Das von van Linge erhaltene *Succindibromdiamid*, $HBrN.CO.CH_2.CH_2.CO.NBrH$ oder wahrscheinlicher $Br_2N.CO.CH_2.CH_2.CO.NH_2$, entsteht, wenn fein gepulvertes Succindiamid mit der berechneten Menge einer Lösung von Kaliumhypobromit (2 Mol. Br auf $2^1/_4$ Mol. KOH) unter Abkühlung geschüttelt wird. Die aus der Lösung abgeschiedene, teigartige Masse wird mit zehnprocentiger Essigsäure in der Kälte behandelt und mit Eiswasser gewaschen bis zum Verschwinden des Bromgeruches. Der über Schwefelsäure und Pottasche getrocknete Körper ist ziemlich beständig unter der Bedingung, dafs das freie Brom vollständig entfernt wurde. Beim Lösen des Bromamids in dreiprocentigem, auf 0° gekühltem Barytwasser, 1 Mol. Bromamid auf 4 Mol. $Ba(OH)_2$, 24 stündigem Stehenlassen und darauf folgendem, kurzem Erwärmen der Lösung auf 30 bis 40° scheidet sich Baryumcarbonat aus der Lösung ab, dessen Entstehung wahrscheinlich der Bildung von geringen Mengen von β-Amidopropionsäure zugeschrieben werden mufs. Nach Fällung

[1]) Rec. trav. chim. Pays-Bas 15, 101—106.

des gelöst gebliebenen Baryumhydrates mittelst Schwefelsäure scheidet sich aus dem eingedampften Filtrate *β-Lactylharnstoff*, $\begin{array}{l}CH_2.NH.CO\\ CH_2.CO.NH\end{array}$, ab, welcher sich als identisch mit dem von Lengfeld und Stieglitz[1]) aus *β*- Ureïdopropionsäure durch Wasserabspaltung erhaltenen Körper erweist. Der Schmelzpunkt des *β*-Lactylharnstoffs liegt bei 274° (nach L. und St. bei 272°), sein *Silbersalz* bildet kleine, lichtempfindliche Krystalle. Die Bildung des *β*-Lactylharnstoffs vollzieht sich in der Weise, dafs durch Einwirkung von Alkali auf das Dibromdiamid Hypobromit regenerirt wird:



$$NH_2.CO.CH_2.CH_2.CO.NBr_2 + 2KOH$$
$$= H_2O + KOBr + NH_2.CO.CH_2.CH_2.CO.NKBr.$$

Letztere Verbindung lagert sich um in $NH_2.CO.CH_2.CH_2.NK.COBr$, woraus mit Wasser Kaliumhydrat und $NH_2.CO.CH_2.CH_2.NH.COBr$ entsteht. Aus diesem Körper geht dann durch Abspaltung von HBr der *β*-Lactylharnstoff hervor. Derselbe wird auch erhalten durch directe Einwirkung von Kaliumhypobromitlösung auf Succindiamid (auf 1 Mol. Diamid 1 Mol. KOBr und 4 Mol. KOH). Behufs leichterer Reindarstellung des *β*-Lactylharnstoffs ist es zweckmäfsig, Baryumhypobromit anzuwenden.

Hermann Wende. Die Imide der Traubensäure[2]). — Die Imide der Traubensäure entstehen aus den Biracematen der Alkylamine, wenn sie längere Zeit über ihren Schmelzpunkt erhitzt werden. Das Biracemat des Methylamins (Schmelzpunkt 188°) zerfällt bei 190° in Wasser und das *Methylimid*, das glänzende, in Wasser schwer lösliche Nadeln bildet, die bei 157 bis 158° schmelzen. Das Aethylaminsalz schmilzt bei 143° und zerfällt bei 150 bis 162° in das bei 179° schmelzende *Aethylimid*. Das *Propylimid* bildet glänzende Nadeln. *Phenyl*- und *Benzylimid* krystallisiren in Blättchen und schmelzen bei 235 bis 236°, bezw. 168°.

A. Ladenburg. Ueber den asymmetrischen Stickstoff. V. Abhandlung[3]). — Die nachgewiesene Existenz des Isoconiins[4]) kann nur durch die Annahme eines asymmetrischen Stickstoffatomes erklärt werden. Um weitere Thatsachen zu Gunsten dieser Hypothese beizubringen, wurden die optisch-activen Säureimide der Aepfelsäure und Weinsäure ins Auge gefafst. Die von

---

[1]) Amer. Chem. J. 15, 516. — [2]) Ber. 29, 2719—2720. — [3]) Ber. 29, 2710—2719. — [4]) Siehe A. Ladenburg: Ueber das Isoconiin, Ber. 29, 2726.

Giustiniani[1]) entdeckte Isomerie bei den Benzylmalimiden, die sich durch ihr optisches Drehungsvermögen unterscheiden, ist von demselben als Structurisomerie betrachtet worden. Verfasser glaubt jedoch bei derartigen Verbindungen nur Stereoisomerie in Betracht ziehen zu müssen, da eine eingehende Untersuchung der Imide der Traubensäure ergeben hat, dafs jedes Imid nur in einer Form auftritt. Es wurde deshalb versucht, bei den Imiden der optisch-activen d-Weinsäure und der Benzoylweinsäure ähnliche Isomerie, wie die oben erwähnte, von Giustiniani beschriebene nachzuweisen. Die substituirten Imide der Weinsäure lassen sich leicht darstellen, indem man das Bitartrat eines organischen primären Amins bis zur Zersetzung, deren Temperatur meist nahe beim Schmelzpunkt liegt, erhitzt. *Methyltartrimid* entsteht durch Erhitzen des Methylaminbitartrates auf seinen Schmelzpunkt von 170°, so lange noch Wasser entsteht. Der dunkelroth gefärbte Rückstand wird mit Alkohol ausgelaugt. Aus der mit Thierkohle gekochten Lösung krystallisiren nach dem Absaugen und Erkalten farblose Nadeln von der Zusammensetzung des Methyltartrimids. Dasselbe schmilzt bei 178°, ist in Wasser leicht, in Aether unlöslich. 100 Thle. absoluten Alkohols lösen bei 17° 2,37 Thle., 100 Thle. 95 procentigen Alkohols bei 19° 4,03 Thle. Aus Wasser werden bei langsamem Verdunsten grofse, dem rhombischen Systeme angehörige Krystalle erhalten, welche von Herz bestimmt worden sind (siehe Original). Molekulargewicht gefunden 140,6, berechnet 145. Optisches Drehungsvermögen $[\alpha_D] = 193,69^{\circ}$. Aus den Mutterlaugen dieses Methylimids krystallisirte ein zweiter Körper aus, der, durch Umkrystallisiren aus Alkohol gereinigt, den constanten Schmelzpunkt 152 bis 153° und die Zusammensetzung des Methyltartrimids besafs. Er wurde nur in kleinen, nicht mefsbaren Krystallen erhalten, sein Molekulargewicht wurde zu 138,4 (berechnet 145) gefunden. Seine Löslichkeit ist etwas gröfser als die des bei 178° schmelzenden Imids. In 100 Thln. absoluten Alkohols lösen sich 2,86 Thle. bei 17°, in 100 Thln. 95 procentigen Alkohols 4,84 Thle. bei 19°. Das optische Drehungsvermögen wurde $[\alpha_D] = 101,7$ bis 106° gefunden. Es zeigte sich, dafs von diesem niedriger schmelzenden Körper um so mehr erhalten wurde, je höher die Zersetzungstemperatur des Bitartrates getrieben wurde. Proben des niedriger schmelzenden Körpers von verschiedenen Darstellungen ergaben geringe Schwankungen des Schmelzpunktes und des Drehungswinkels, wodurch an der Einheitlichkeit der Substanz

[1]) Gazz. chim. ital. 23, 168.

Zweifel erweckt wurden. Die Imide wurden deshalb mittelst Barythydrats zerlegt und die wiedergewonnene Weinsäure auf ihre optische Activität geprüft. Das Imid vom Schmelzpunkt 178° ergab so unveränderte d-Weinsäure, während das Imid vom Schmelzpunkt 152 bis 154° eine Weinsäure von geringerem Drehungsvermögen lieferte, so dafs dasselbe als ein Gemenge des d-Weinsäureimids mit Traubensäure- oder m-Weinsäureimid anzusehen ist. Die Richtigkeit dieser Auffassung wurde durch Herstellung eines Gemenges von d- und r-Weinsäuremethylimid in berechnetem Verhältnifs bestätigt. Dieses Gemenge zeigte sowohl den Schmelzpunkt als das Drehungsvermögen des niedriger schmelzenden Imids. *Aethyltartrimid*, wie das Methylimid dargestellt, schmilzt bei 171 bis 174°. Sein specifisches Drehungsvermögen wurde zu $[\alpha_D] = 164{,}9$ bis 166,2° gefunden. Molekulargewicht gef. 150, ber. 159. Neben diesem Imid findet sich in den Lösungen ein Körper von gleicher Zusammensetzung, der den Schmelzpunkt 160 bis 162° und geringeres Drehungsvermögen besitzt. *Benzoylmethyltartrimide.* Dieselben wurden durch Einwirkung von Benzoylchlorid auf Methyltartrimid erhalten. Da auch, wenn weniger als 1 Mol. Chlorid auf 1 Mol. Imid angewendet wird, vorzugsweise die Dibenzoylverbindung entsteht, so wurde auf ausschliefsliche Gewinnung der letzteren hingearbeitet, indem Methyltartrimid mit 2 Mol. Benzoylchlorid im kochenden Wasser erhitzt wurde. Das erhaltene flüssige Product wurde mit heifsem Wasser ausgezogen und der Rückstand aus Alkohol umkrystallisirt, wobei farblose, glänzende Prismen vom Schmelzpunkt 68° erhalten wurden. Diese Substanz enthält Krystallalkohol und zeigte sich der Formel $4C_{19}H_{15}NO_6, 3C_2H_6O$ entsprechend zusammengesetzt. Je nachdem der Alkohol aus dieser Substanz bei höherer oder niederer Temperatur ausgetrieben wird, entstehen zwei isomere Verbindungen. Nach längerem Erhitzen auf 100° erstarrt die geschmolzene Substanz zu einer durchsichtigen, glasartigen, spröden Masse, die sich zu einem weifsen Pulver zerreiben läfst. Dieses *α-Dibenzoylmethyltartrimid*, $C_{19}H_{15}NO_6$, schmilzt bei 56° und geht bei gewöhnlicher Temperatur langsam, rascher bei erhöhter in die β-Verbindung über. Dieses *β-Dibenzoylmethyltartrimid* entsteht aus der Krystallalkoholverbindung, wenn dieselbe 6 bis 10 Stunden auf 60° erhitzt wird, so dafs der Alkohol ohne Schmelzung entweicht. Es schmilzt bei 106 bis 107°, sein Molekulargewicht wurde zu 301 und 327 gefunden (berechnet 353). Beim Schmelzen wandelt sich die β-Verbindung wieder in die isomere α-Verbindung um. Beide Modificationen gehen durch Umkrystallisiren

aus Alkohol wieder in die oben beschriebene Krystallalkohol enthaltende Verbindung über. Das specifische Drehungsvermögen in Essigesterlösung wurde für die α-Modification zu 183,9 bis 185,7°, für die β-Modification zu 188,8 bis 189,8° gefunden. Da alle Versuche, optisch-active Stickstoffverbindungen herzustellen, welche kein asymmetrisches Kohlenstoffatom enthalten, ohne Erfolg gewesen sind, so ist vorläufig von der Idee eines asymmetrischen Stickstoffatomes in dem Sinne des asymmetrischen Kohlenstoffatomes abzusehen. Dagegen möge unter asymmetrischem Stickstoff ein solches Atom verstanden werden, welches die durch asymmetrische Kohlenstoffatome hervorgerufene optische Activität zu modificiren vermag.

Ketonsäuren (Acetessigesterderivate).

Arthur Michael. Zur Kenntnifs der Additionsvorgänge bei den Natriumderivaten von Formyl- und Acetessigestern und Nitroäthanen [1]. — Natriumacetessigester und Resorcin wirken auf einander unter Bildung von Methylumbelliferon [2]. In analoger Weise entsteht Umbelliferon aus Natriumformylessigester und Resorcin, ebenso ein neues, bei 217 bis 219° schmelzendes Methylumbelliferon bei Anwendung von Natriumformylpropionester. Analog der Synthese aus Phenylisocyanat und Natriumacetessigester [3] erhält man aus Phenylisocyanat und Natriumformylessigester das Additionsproduct $CHO.CH<^{CONHC_6H_5}_{COOC_2H_5}$, das mit Phenylhydrazinacetat behandelt in das entsprechende Hydrazon [4] übergeht. Wenn Natriumnitromethan unter Aether auf Phenylisocyanat einwirkt, so färbt es sich gelb, ein Salz, das mit Säuren das bei 138 bis 139° schmelzende Anilid der Nitroessigsäure liefert. Die Natriumnitroäthane addiren sich ferner zu $\Delta^{\alpha\beta}$-Fettestern. So entsteht aus Natriumnitroäthan und Fumaräthylester das Natriumderivat des Additionsproductes. Auch Acetylendicarbonester zeigt ein ähnliches Verhalten gegen die Natriumnitroäthane.

M. Held. Ueber Acetylcyanessigester [5]. — Acetylcyanessigester und Ammoniak geben aufser dem Amidoacetylcyanessigester, $CH_3.C(NH_2)=C<^{CN}_{COOC_2H_5}$, noch einen zweiten Körper unbekannter Constitution von der Zusammensetzung $C_7H_6N_2O_2$, in dem nur die

---

[1]) Ber. 29, 1794. — [2]) J. pr. Chem. 35, 454. — [3]) Daselbst. S. 451. — [4]) Daselbst 42, 22. — [5]) Bull. soc. chim. 15, 342—343.

Anwesenheit einer CN-Gruppe constatirt ist. Dieser letztere Körper hat stark ausgeprägte saure Eigenschaften und bildet krystallisirte Salze. Beim Eintragen seiner Natriumverbindung in Jod-Jodkalilösung erhält man ein Substitutionsproduct der Formel $C_7H_5JN_2O_2$, das fähig ist, salzartige Verbindungen zu bilden. Die des Silbers, Natriums, Bleies, Ammoniums sind analysirt. Alle sind sehr unbeständig und verlieren leicht Jod. Beim Kochen mit Wasser verliert die freie Säure ihr Jod vollständig und bildet ein neues, weniger saure Eigenschaften zeigendes Derivat. Durch Reduction der Säure $C_7H_5JN_2O_2$ entsteht wieder die Säure $C_7H_6N_2O_2$. Letztere scheint identisch zu sein mit der von M. Guareschi[1]) durch Einwirkung von Ammoniak auf ein Gemisch von Acetessigester und Cyanessigester erhaltenen.

W. O. Emery[2]). Zur Einwirkung von Natriumacetessigester auf β-Bromlävulinsäureester. — Bei der Einwirkung von Natriumacetessigester auf β-Bromlävulinsäureester entsteht, nach Knorr, der αβ-Diacetylglutarsäureester, also ein β-Derivat der Lävulinsäure, während bei Einwirkung von Natriummalonester auf β-Bromlävulinsäureester ein α-Derivat entsteht. Versuche ergaben, dafs bei letzterer Reaction zunächst Bromwasserstoff abgespalten wurde unter gleichzeitiger Bildung von Malon- und Acetylacrylsäureester, wobei letzterer sich mit überschüssigem Natriummalonester zu jener α-Verbindung vereinigt, indem das Natrium an das β-Kohlenstoffatom, der Malonsäurerest an das α-Kohlenstoffatom geht. Verfasser wiederholt die Knorr'schen Versuche und sucht die Einwirkung von Natriumacetessigester auf Acetylacrylsäureester klarzulegen. Aus Natriumacetessigester und β-Bromlävulinsäureester entsteht in absolut alkoholischer Lösung, wie es scheint, ein Gemenge von zwei Estern. Aus Aether erhält man eine mit röthlichem Oel durchtränkte Krystallmasse, nach dem Absaugen und Umkrystallisiren aus Wasser kleine, weifse Nädelchen, der Formel $C_{13}H_{20}O_6$ entsprechend (analysirt); Schmelzpunkt 92°. Unlöslich in kaltem Wasser, sonst leicht löslich. Mit concentrirter Salzsäure tritt Verseifung ein unter Abspaltung von Kohlensäure. Es resultirt eine einbasische Säure vom Schmelzpunkt 93° und der Zusammensetzung $C_8H_{10}O_3$ (analysirt). Erhitzen mit alkoholischem Ammoniak auf 100° im Rohre lieferte das Esteramid, $C_{11}H_{17}NO_5$. Das den Ester begleitende Oel konnte selbst im Vacuum nicht destillirt werden, wurde jedoch mit Salzsäure in dieselbe Säure überführt wie der Ester.

---

[1]) Atti d. Accad. di Torino, 2, 46. — [2]) J. pr. Chem. [2] 53, 557.

L. Claisen. Ueber die Einwirkung des Orthoameisenäthers auf Ketonsäureäther, Ketone und Aldehyde [1]). — Bei der Einwirkung von Orthoameisenäther auf Acetessigäther entsteht entweder unter Condensation Aethoxymethylenacetessigäther [2]) oder nach Friedrich's Untersuchungen der Aethoxycrotonsäureäther [3]). Letztere Reaction wurde auf einige andere Ketonsäureäther angewandt. Dabei liefert Acetondicarbonsäureäther das entsprechende o-Aethylderivat, $COOC_2H_5.CH:C(OC_2H_5).CH_2.COOC_2H_5$, ein farbloses Oel vom Siedepunkt 146 bis 147°. Aus Benzoylessigäther wurden folgende Körper erhalten: 1. o-Aethylbenzoylessigäther, Oel vom Siedepunkt 171 bis 173°. 2. o-Aethylbenzoylessigsäure, krystallinisch, Schmelzpunkt 162°. 3. Aethyläther des Isoacetophenons, Oel vom Siedepunkt 209 bis 210°. Was die Verwandlung des Ketonsäureäthers in die o-Aethylderivate anbetrifft, so verläuft die Reaction so, dafs dem Aethoxycrotonsäureäther, ehe man ihn destillirt, β-Diäthoxybuttersäureäther beigemengt ist. Der primäre Vorgang bei der Einwirkung von Orthoameisenäther auf Acetessigäther besteht also in einem Austausch des Ketonsauerstoffs gegen zwei Aethoxylreste, so dafs Diäthoxybuttersäureäther und Ameisenäther entsteht; bei der nachfolgenden Destillation wird der Diäthoxybuttersäureäther in Alkohol und Aethoxycrotonsäureäther zerlegt. Damit wird die Nef'sche Ansicht über die Constitution des Acetessigäthers gestützt. Der Diäthoxybuttersäureäther kann durch Addition von Alkohol und Aethoxycrotonsäureäther wieder gewonnen werden, eine Anlagerung, die schon in der Kälte beim Auflösen des Aethers in alkoholischem Natriumäthylat erfolgt. Verseift man den Diäthoxybuttersäureäther, so erhält man das Natriumsalz und daraus die freie Diäthoxybuttersäure, die bei der Destillation in Kohlensäure und das dem Acetal entsprechende Derivat des Acetons, $CH_3.C(OC_2H_5)_2.CH_3$, zerfällt. Letzteren Körper erhält man bequemer aus Aceton und Orthoameisenäther; eine campherartig riechende Flüssigkeit vom Siedepunkt 114°.

E. Knoevenagel. Ueber eine Darstellungsweise des Benzylidenacetessigesters [4]). — Zur Darstellung dieses Esters wird eine Mischung von 100 g Acetessigester und 82 g Benzaldehyd auf mindestens — 5° abgekühlt und bei dieser Temperatur nach und nach 1 g Piperidin, in 2 g Alkohol gelöst, hinzugefügt. Das Condensationsgemisch läfst man bei — 5° 12 bis 24 Stunden stehen,

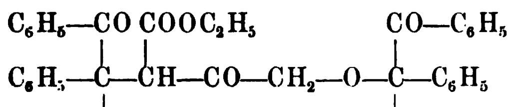
[1]) Ber. 29, 1005. — [2]) Ber. 26, 2729. — [3]) Ann. Chem. 219, 333. — [4]) Ber. 29, 172—174.

wobei es sich zuerst trübt und dann zu einem Krystallbrei von Benzylidenacetessigester erstarrt. Der Ester wird von der Mutterlauge abgesaugt und aus Aether umkrystallisirt. Sein Schmelzpunkt ist 60 bis 61°. Aus der Mutterlauge des Condensationsgemisches läfst sich nach Zusatz von etwas Piperidin noch mehr Benzylidenacetessigester gewinnen, so dafs man 95 Proc. der theoretischen Ausbeute erhält. Kühlt man das Condensationsgemisch gar nicht oder nicht genügend lange, so erhält man den Benzylidendiacetessigester, indem ein Theil des Benzaldehyds nicht in Reaction tritt. Wahrscheinlich bildet sich bei niederer Temperatur erst Benzylidenacetessigester, der bei höherer Temperatur mit 1 Mol. Acetessigester reagirt unter Bildung von Benzylidendiacetessigester. Diese Darstellungsmethode des Benzylidenacetessigesters ist bequemer und liefert bessere Ausbeute, als die von Claisen beschriebene.

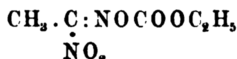
F. R. Japp und G. D. Lander. Condensation von Benzil mit Acetessigester[1]). — Um Aufschlufs über die Constitution des Condensationsproductes von Benzil mit Aceton zu erhalten, speciell des Anhydroacetonbenzils, liefsen Verfasser auf alkoholische Benzillösung Natriumacetessigester einwirken. 8 g Natrium wurden in 100 g absolutem Alkohol gelöst und der abgekühlten Lösung 40 g Acetessigester und dann 70 g Benzil zugefügt. Das Ganze wird bis zur Lösung des Benzils im Wasserbade erwärmt und über Nacht stehen gelassen. Man erhielt zunächst das mit Krystallalkohol krystallisirende Natriumsalz des Condensationsproductes, den Natriumanhydrodibenzilacetessigester, in Benzol leicht löslich und mit Krystallbenzol krystallisirend. Benzollösung mit Eisessig gerade angesäuert und mit Ligroin versetzt, scheidet Anhydrodibenzilacetessigester ab. Reinigung aus heifsem Alkohol oder Essigester-Ligroin. Flache Nadeln oder Prismen, Schmelzpunkt 210 bis 211° (analysirt). Von Natriumsalz Na-Bestimmung. Beim fünfstündigen Kochen von 10 g Ester mit 200 g Alkohol und 10 Tropfen concentrirter Schwefelsäure am Rückflufskühler wurde auf Zusatz von Wasser ein Körper ausgeschieden, der, aus Alkohol umkrystallisirt, bei 197° schmelzende Nadeln bildet. Aus der Mutterlauge scheiden sich beim längeren Stehen bei 178° schmelzende Krystalle ab, die, nochmals umkrystallisirt, wieder bei 197° schmelzen. Dies läfst auf Dimorphismus schliefsen. Gebildetes Product ist Aethylanhydrodibenzilacetessigester (analysirt). Aethyliren mit Jodäthyl gelang nicht. Zur Verseifung wird $1^1/_2$ Stunden mit alkoholi-

[1]) Chem. Soc. J. 69, 736—748.

schem Kali auf dem Wasserbade erwärmt, worauf sich nach mehrstündigem Stehen das Natriumsalz der gebildeten Säure krystallinisch abscheidet, Salz mit Schwefelsäure zersetzt und freie Säure aus heifsem Benzol umkrystallisirt. Kleine Krystalle, Schmelzpunkt 216° (analysirt). Von Salzen dieser Säuren dargestellt: Silbersalz und Baryumsalz (beide analysirt). Homologe Verbindungen wurden mit Isobutylalkohol in analoger Weise erhalten. Aethylisobutylanhydrodibenzilacetessigester aus Benzol-Ligroin, kleine Nadeln, Schmelzpunkt 192° (analysirt). Daneben wurde in kleiner Menge ein bei 202° schmelzender Körper gewonnen, vielleicht Isobutylisobutylanhydrodibenzilacetessigester (analysirt). Verseift entsteht die bei 237° schmelzende Isobutylanhydrodibenzilacetessigsäure (analysirt); Silber und Baryumsalz (analysirt). Wird Aethylanhydrodibenzilacetessigester mit Chromsäure in Eisessiglösung oxydirt, so erhält man in schlechter Ausbeute eine bei 200° unter Gasentwicklung schmelzende Säure. Empirische Zusammensetzung: $C_{22}H_{16}O_4$. Verfasser sehen sie als Phenyldibenzoylessigsäure an (analysirt). Im Vacuum destillirt, verliert sie Kohlensäure und das in Natronlauge unlösliche Product ist Phenyldibenzoylmethan (analysirt). Reduction des fein gepulverten Aethylanhydrodibenzilacetessigesters mittelst starker Jodwasserstoffsäure ergab als Hauptproduct eine bei 187 bis 188° schmelzende Substanz der Formel $C_{28}H_{22}O$ (analysirt), daneben einen bei 228° schmelzenden Körper der Formel $C_{28}H_{22}O_2$ (analysirt). Letzterer läfst sich durch weiteres Kochen mit Jodwasserstoff in ersteren verwandeln. Weder Phenylhydrazin noch Essigsäureanhydrid wirken auf den Körper $C_{28}H_{22}O_2$ ein. Das Isobutylderivat ergab als Hauptproduct den bei 187 bis 188° schmelzenden Körper, daneben in geringer Menge einen bei 155° schmelzenden; letzterer identisch mit dem bei der Reduction von Anhydroacetondibenzil entstehenden. Reduction von Anhydroacetondibenzil mit Jodwasserstoff ergab zwei Körper, kleine, bei 187 bis 188° schmelzende Prismen und grofse Pyramiden vom Schmelzpunkt 155 bis 159°. Beide besitzen die empirische Formel $C_{28}H_{22}O$ (analysirt). Auf Grund obiger Versuche nehmen Verfasser an, dafs zunächst 2 Mol. Benzil mit 1 Mol. Acetessigester eine Aldolcondensation eingehen und dann 1 Mol. Wasser austritt, wodurch sich für den Anhydrodibenzilacetessigester folgende Formel ergiebt:



J. M. Nef. Ueber die Einwirkung von Acylchloriden auf die Salze der Nitroparaffine [1]). — Längere Einwirkung von Benzoylchlorid auf Natriumnitroäthan bei 0° in ätherischer Lösung führt zu verschiedenen Reactionsproducten. Dem von der ätherischen Lösung zurückbleibenden Rückstande entzieht Sodalösung aufser Benzoësäure die Benzoylacethydroxamsäure, $CH_3COH:NOCOC_6H_5$. Dieser Körper krystallisirt aus Aether und schmilzt bei 98 bis 99°. Aus der Mutterlauge erhält man noch eine bei 69 bis 70° schmelzende Modification, die unter Verwittern allmählich in die erste Modification übergeht. Auch die zur Identificirung aus Acethydroxamsäure und Benzoylchlorid dargestellte Säure zeigte dieselben Modificationen. Natronlauge entzieht dann dem Reactionsproduct Dibenzhydroxamsäure neben Benzoësäure. Der neutrale Rest, die Hauptmenge, bildet ein Oel, das sich beim Destilliren zersetzt und bei längerem Einwirken von Alkalien Mono- und Diacylhydroxamsäure bildet neben Benzoësäure. Salzsäure spaltet es in Benzoësäure, Essigsäure und Hydroxylamin. Alkoholisches Kali liefert Dibenz- und Benzoylacet-hydroxamsäure, Benzoësäure und Benzoëäther. Der Körper ist demnach ein Gemisch von Dibenzoylacethydroxamsäure, $CH_3.CO.CO.C_6H_5:NOCOC_6H_5$, und Dibenzoylbenzhydroxamsäure, $C_6H_5.CO.CO.C_6H_5:NOCOC_6H_5$. Zunächst wird jedenfalls das Nitroäthan benzoylirt und dieses Product lagert sich durch intermolekulare Oxydation in die Benzoylacethydroxamsäure um, welche ihr durch weitere Benzoylirung die Endreactionsproducte liefert. Chlorkohlensäureester liefert als Hauptproduct die Carbäthoxyäthylnitrolsäure,



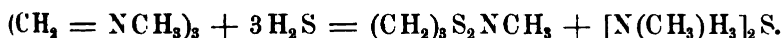
$$CH_3.\underset{NO_2}{C}:NOCOOC_2H_5$$

gelbes Oel vom Siedepunkt 143 bis 144° bei 17 mm, deren Bildung auf einer analogen Umwandlung beruht. Während diese Säuren sich schon bei 0° in die Hydroxamsäuren umlagern, sind ihre Salze viel beständiger. Analogien sind nach Verfasser die Bildung von Indigo aus dem Nitrobenzaldehyd und Aceton oder diejenige von Dinitrostilben aus Nitrotoluol und methylalkoholischem Kali. Entgegen den Ausführungen von V. Meyer glaubt Verfasser die Constitution der Salze der Nitroparaffine als im Sinne seiner Auffassung durch seine experimentellen Versuche bewiesen zu haben, nämlich durch die Regenerirung der Nitroparaffine aus ihren Salzen, die Einwirkung von Jodalkylen auf die Silbersalze, die Bildung von Knallquecksilber aus dem Natriumsalz und Sublimat etc.

[1]) Ber. **29**, 1218—1224.

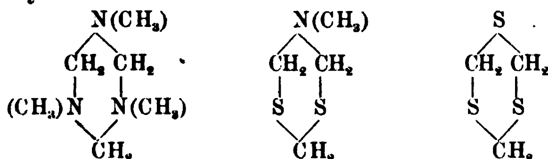
Schwefelverbindungen.

Marcel Delépine. Einwirkung von Schwefelwasserstoff und Schwefelkohlenstoff auf das Trimethyltrimethylentriamin [1]). — Nach L. Henry [2]) entsteht bei Einwirkung von Formaldehyd im Ueberschufs auf Methylamin der Aminoalkohol, $HO.CH_2.NHCH_3$, dessen Formel indessen verdreifacht werden mufs, da derselbe Körper auch durch Einwirkung von Wasser auf die Base $CH_2 = NCH_3$ entsteht, von welcher Brochet und Cambier [3]) nachgewiesen haben, dafs dieselbe das dreifache Molekulargewicht besitzt. In der Erwartung, dafs durch Einwirkung von Schwefelwasserstoff in analoger Weise das Methylaminomethanthiol, $HS.CH_2.NHCH_3$, gebildet werde, würde trocknes Schwefelwasserstoffgas in die Base von Brochet und Cambier geleitet. Dabei bilden sich alsbald zwei Schichten, deren untere schnell an Volumen zunimmt und bald zu einer festen, krystallinischen Masse von unangenehmem lauchartigem Geruch erstarrt. Die obere Schicht ist sehr flüchtig, leicht löslich in Wasser und besteht aus Methylaminsulfhydrat. Die feste Masse löst sich leicht in Aether und bleibt beim Verdunsten desselben in schönen, bei 65° schmelzenden Krystallen zurück. Diesen Schmelzpunkt giebt Wohl [4]) für das Methylthioformaldin, $(CH_2)_3S_2NCH_3$, an, und wie dieses giebt der beschriebene Körper ein bei 163° schmelzendes Jodmethylat. Die Ausbeute ist fast quantitativ gemäfs der Gleichung:



$$(CH_2 = NCH_3)_3 + 3H_2S = (CH_2)_3S_2NCH_3 + [N(CH_3)H_3]_2S.$$

Zwei Atome Schwefel haben den Platz von zwei Gruppen $N(CH_3)$ eingenommen, das Methylamin bleibt in Verbindung mit dem Schwefelwasserstoff. Das Methylthioformaldin bildet ein Uebergangsglied zwischen dem Trimethyltrimethylentriamin und dem Trithiomethylen:



Ebensowenig wie der Schwefelwasserstoff bewirkt das Wasser eine Spaltung der Molekel des Trimethyltrimethylentriamins,

---

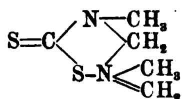
[1]) Ann. chim. phys. [7] 9, 119—133. — [2]) Bull. soc. chim. 13, 158. — [3]) Daselbst, S. 392. — [4]) JB. f. 1886, 1621.

denn bei Bestimmung des Molekulargewichtes der Base in Wasser wurde gefunden $M = 119$ bis 123, berechnet für $[CH_2 . NCH_3]_3$ 129. Schwefelkohlenstoff mischt sich in allen Verhältnissen mit dem Trimethyltrimethylentriamin, allein nach einigen Secunden erwärmt sich die Mischung bis zum Siedepunkt des Schwefelkohlenstoffs. Wird der Ueberschufs des letzteren durch schwaches Erwärmen verjagt, so bleibt eine schwach gelbliche, zähe Flüssigkeit zurück, welche beim Abkühlen vollständig erstarrt. Durch Umkrystallisiren aus starkem Alkohol erhält man dünne, weifse, zu Büscheln vereinigte Nadeln, welche bei 96° schmelzen. Der Körper hat die Zusammensetzung $CS_2(NC_2H_5)_2$ und ist demnach isomer mit dem gewöhnlichen Carbothialdin. Allein seiner Entstehung nach kann er als ein Dimethylderivat des niederen Homologen des Carbothialdins aufgefafst werden und ist deshalb *Dimethylformocarbothialdin* zu benennen. Um diese Beziehung anschaulich zu machen, genügt es, das Carbothialdin (aus Acetaldehydammoniak), $CS_2(C_2H_4 = NH)_2$, zu formuliren; der neuen Verbindung würde alsdann die Formel $CS_2(CH_2 = NCH_3)_2$ zukommen. Das Dimethylformocarbothialdin hat die Eigenschaften der Carbothialdine und giebt analoge Zersetzungsproducte. Wird dieser Körper in absolutem Alkohol gelöst und Methyljodid unter schwachem Erwärmen hinzugegeben, so tritt alsbald der Geruch des Methylenäthers, $CH_2(OC_2H_5)_2$, auf. Nachdem etwa vier bis fünf Minuten erwärmt worden ist, scheidet die Flüssigkeit beim Erkalten weifse Krystalle ab, welche, durch Krystallisation aus absolutem Alkohol gereinigt, die der Formel $C_4H_{10}NS_2J$ entsprechende Zusammensetzung zeigen. Dieser Körper ist ein Hydrojodid, sehr leicht in Wasser, mäfsig in warmem und wenig in kaltem Alkohol löslich. Dasselbe schmilzt bei 142° und ist entstanden nach der Gleichung:

$$CS_2(CH_2 = NCH_3)_2 + 2CH_3J + 4C_2H_5.OH = C_4H_9NS_2.HJ + 2CH_2(OC_2H_5)_2 + NCH_3H_2.HJ.$$

In den Mutterlaugen konnte Methylamin in Form seines zerfliefslichen Hydrojodides, seines bei 205° schmelzenden Pikrates und frei von Dimethylamin nachgewiesen werden. Aus dem beschriebenen Hydrojodid machen feste Alkalien und Ammoniak die *Base* $C_4H_9NS_2$ frei. Dieselbe ist flüssig, schwerer als Wasser und in diesem beim Erwärmen etwas löslich, sehr löslich in allen organischen Lösungsmitteln. Sie siedet constant bei 192° und besitzt einen an gekochten Kohl erinnernden Geruch. Die Bestimmung der Dampfdichte derselben (nach V. Meyer mit Amylbenzoat) ergab $D = 4{,}78$, woraus das Molekulargewicht 138 (ber. 135)

folgt. Das zerfliefsliche Hydrochlorid der Base giebt mit Platinchlorid einen krystallinischen Niederschlag: das Chloroplatinat, $(C_4H_9NS_2.HCl)_2PtCl_4$, mit Quecksilberchlorid einen weifsen, bei 153 bis 154° schmelzenden Niederschlag, bei dessen Erhitzen kein Quecksilbersulfid sich bildet. Die Base $C_4H_9NS_2$ giebt mit alkoholischem Ammoniak im geschlossenen Rohr vier Stunden lang auf 160 bis 170° erhitzt Ammoniumcarbonat, Ammoniumsulfocyanat und Mercaptan. Um festzustellen, ob die Base die Gruppe $N(CH_3)_2$ enthielte, wurde ihr Hydrojodid mit einem Ueberschufs gewöhnlicher Salzsäure während fünf Stunden im geschlossenen Rohre auf 150 bis 160° erhitzt. Es konnte jedoch als Spaltungsproduct neben Mercaptan, Schwefelwasserstoff und Kohlensäureanhydrid nur Monomethylamin nachgewiesen werden. Dieses Verhalten macht die nachstehende Constitutionsformel der Base wahrscheinlich: $CH_3—N=C<^{SCH_3}_{SCH_3}$. Für das Dimethylformocarbothialdin wird unter Verwerfung der älteren Formel für die Carbothialdine die folgende Constitutionsformel aufgestellt:



bei deren Annahme sich die Bildung der oben genannten Base bei Einwirkung von Methyljodid, wobei die Methylengruppen eliminirt werden, ziemlich ungezwungen erklären läfst. Die beschriebene Base ist das einfachst constituirte Glied einer neuen Gruppe von Imidodithiokohlensäureäthern, deren allgemeine Formel sein würde: $R—N=C<^{SR'}_{SR''}$.

J. M. Lovén. Ueber Thiodihydracrylsäure (Propansäurethio-3.3-propansäure) und β-Sulfodipropionsäure (Propansäuresulfon-3.3-propansäure)[1]. — Die bisher unbekannte *Thiodihydracrylsäure*, $(CO_2H.CH_2.CH_2)_2S$, entsteht nicht bei Einwirkung von Kaliumsulfhydrat auf β-Jodpropionsäure. Wohl gelang es aber, dieselbe darzustellen durch Umsetzung zwischen Natrium-β-jodpropionat und Natriummonosulfid. Die durch Ansäuern mit Salzsäure ausgefällte und aus heifsem Wasser umkrystallisirte Säure bildet längliche, perlmutterglänzende, rhombische Blätter. Sie ist bedeutend schwerer löslich als die isomere Thiodilactylsäure, indem sie zur Lösung bei 26° 26,9 Thle. Wasser erfordert. Auch

[1]) Ber. 29, 1136—1139.

die Affinitätsconstante ist beträchtlich niedriger, nämlich 0,0078. Durch Oxydation mit Kaliumpermanganat oder noch besser Brom in wässriger Lösung wird sie in *β-Sulfodipropionsäure*, $(CO_2H.CH_2.CH_2)_2SO_2$, übergeführt. Diese krystallisirt in glänzenden Tafeln, die bei 210° schmelzen und bei 26,8° sich in 441 Thln. Wasser lösen. Ihre Affinitätsconstante ist 0,024. Der Aethylester der Säure ist charakteristisch. Er bildet feine, sehr voluminös gruppirte Nadeln, die bei 82,5° schmelzen. Die Ester der analogen Sulfodiessigsäure und *α*-Sulfodipropionsäure reagiren mit Natriumäthylat und Jodäthyl. Hier findet diese Reaction, wie zu erwarten war, nicht statt.

J. M. Lovén. Stereoisomere Thiodilactylsäuren [1]). — Die Thiodilactylsäure, $CO_2H.CH(CH_3).S.CH(CH_3).CO_2H$, enthält zwei asymmetrische Kohlenstoffatome. Demgemäfs sind zwei inactive Formen, eine Para- und eine Mesoform, derselben vorauszusehen. Verfasser hat gefunden, dafs diese in der That existiren. Aus den wässrigen Mutterlaugen der früher vom Verfasser beschriebenen Thiodilactylsäure läfst sich nämlich durch wiederholtes Umkrystallisiren aus Wasser eine leichter lösliche und niedriger schmelzende isomere Säure abscheiden. Die früher bekannte, die *Parasäure*, krystallisirt in grofsen, wohl ausgebildeten monosymmetrischen Prismen, schmilzt bei 125° und löst sich bei 14° in 6,67 Thln. Wasser. Ihre Affinitätsconstante ist 0,049. Das aus dem Chlorid dargestellte Amid bildet lange, asbestartige Nadeln, die bei 18° das 19,46 fache Gewicht Wasser zur Lösung brauchen. — Die *Mesosäure* bildet glasglänzende Prismen mit gekrümmten Flächen, die bei 109° schmelzen. Bei 14° brauchen sie zur Lösung 2,438 Thle. Wasser. Die Affinitätsconstante ist 0,044. Das Amid bildet kurze Prismen, die sich bei 18° in 47,08 Thln. Wasser lösen. Dafs die Isomerie nicht auf Structurverschiedenheit beruht, hat Verfasser durch Vergleich dieser Säuren mit der Thiodihydracrylsäure, die ganz andere Eigenschaften besitzt, bewiesen. Eine Spaltung der Parasäure durch Salze mit optisch activen Alkaloiden konnte nicht durchgeführt werden.

H. Brunel. Sur l'acide thioglyoxylique [2]). — Ueberläfst man ein Gemisch von Natriumcarbonat, Dichloressigsäure und Natriumsulfit in wässriger Lösung einen Tag lang sich selbst, so erhält man nach dem Ansäuern und Ausäthern eine dicke, braune Flüssigkeit. Dieselbe ist unreine Thioglyoxylsäure. Das Bleisalz, aus der Säure und Bleiacetat, ist gelb und enthält 2 Mol. Wasser.

---

[1]) Ber. 29, 1132—1136. — [2]) Bull. soc. chim. 15, 134—135.

Es zersetzt sich an der Luft. Der Aethylester entsteht durch Einleiten von Salzsäure in die Alkohollösung der Säure. Der Aether ist eine farblose, nach Knoblauch riechende Flüssigkeit, welche bei 61° und 36 mm nicht unzersetzt siedet. Beim Kochen der Säure mit Quecksilberoxyd geht sie in Glyoxylsäure über, die durch ihr Kalksalz bestimmt wurde.

G. Alvisi[1]) erhielt *Triäthylsulfinmetaluminat*, $(C_2H_5)_3SOOAl$, durch Erhitzen von Triäthylsulfinhydrat in wässriger Lösung mit Aluminium als syrupähnliche, nicht krystallisirende, sich sehr rasch zersetzende Verbindung. Daneben wurde Aethylsulfid gebildet und die Entwicklung von Wasserstoff und eines gesättigten Kohlenwasserstoffes bemerkt.

Phosphine.

A. Michaelis und K. Luxembourg. Ueber anorganische Derivate der secundären aliphatischen Amine (II. Mittheilung)[2]). — Die secundären aliphatischen Amine reagiren nicht nur mit den Chloriden des Schwefels, sondern auch mit anderen anorganischen Chloriden unter Bildung wohlcharakterisirter Umsetzungsproducte. Es ist weiter festgestellt, dafs sich auf diese Weise Vertreter fast aller Reihen des periodischen Systems an Stelle des Iminwasserstoffs einführen lassen. Von den Elementen der fünften Reihe läfst sich nicht nur Stickstoff an Stelle von Iminwasserstoff in Form verschiedener Radicale einführen, sondern auch phosphor- und arsenhaltige Radicale ersetzen dieses Wasserstoffatom leicht, jedoch nicht antimon- und wismuthhaltige Radicale. 1. Die N-Chlorphosphine der aliphatischen secundären Amine werden leicht erhalten, indem man auf 2 Mol. des Amins 1 Mol. Phosphortrichlorid einwirken läfst: $2R_2NH + PCl_3 = R_2N.PCl_2 + R_2NH_2Cl$. Nicht zu grofse Mengen des Amins läfst man unter Abkühlung zu etwas mehr als der berechneten Menge Phosphortrichlorid hinzutropfen. Die breiige Masse wird mit trocknem Aether verrührt und nach zweistündigem Stehenlassen rasch abfiltrirt und mit Aether gewaschen. Nachdem dieser durch Destillation entfernt ist, wird die hinterbleibende Flüssigkeit im luftverdünnten Raume destillirt. Die Chlorophosphine bilden im Allgemeinen an der Luft rauchende, stechend riechende Flüssigkeiten,

---

[1]) Accad. dei Lincei Rend. 5, II, 407. — [2]) Ber. 29, 710—715; I. Mitth. Ber. 28, 1013.

die in Wasser untersinken und allmählich von demselben zersetzt werden. *Diäthylaminchlorphosphin*, $(C_2H_5)_2N.PCl_2$, siedet unter atmosphärischem Druck bei 189°, unter 14 mm Druck bei 72 bis 75°. Spec. Gewicht 1,96 bei 15°. *Diisobutylaminchlorphosphin*, $(C_4H_9)_2N.PCl_2$, krystallinische Masse, welche bei 37 bis 38° schmilzt und unter 16 mm Druck bei 115 bis 117° siedet. *Piperidinchlorphosphin*, $C_5H_{10}N.PCl_2$, siedet bei 94 bis 95° unter 10 mm Druck. 2. N-Oxychlorphosphine, $R_2N.POCl_2$, werden in derselben Weise wie die N-Chlorphosphine dargestellt, indem man Phosphoroxychlorid statt des Trichlorids verwendet. Die filtrirte ätherische Lösung wird mit etwas Wasser geschüttelt, um überschüssiges Phosphoroxychlorid zu zersetzen, dann mit Pottasche getrocknet, der Aether abdestillirt und der Rückstand entweder im luftverdünnten Raume destillirt oder, wenn fest, aus Alkohol umkrystallisirt. Diese N-Oxychlorphosphine sind an der Luft beständig, werden von Wasser erst bei längerem Kochen, von Alkohol nicht zersetzt. Sie besitzen aromatischen Geruch. Durch Einwirkung von Natriumalkoholat oder Natriumphenolat lassen sich leicht Ester, durch Einwirkung von aromatischen Aminen tertiäre N-Phosphinoxyde, sowie mit Phenylhydrazin schön krystallisirende Hydrazide erhalten. *Diäthylaminoxychlorphosphin*, $(C_2H_5)_2N.POCl_2$, campherartig riechende Flüssigkeit, welche unter 15 mm Druck bei 100° siedet. *Dipropylaminoxychlorphosphin*, $(C_3H_7)_2N.POCl_2$, pfefferartig riechende Flüssigkeit, Siedepunkt 170° unter 80 mm Druck. Spec. Gewicht 1,1799 bei 13°, Brechungsindex 1,4653. *Diisobutylaminoxychlorphosphin*, $(iC_4H_9)_2N.POCl_2$, krystallisirt aus Alkohol in weifsen, flachen Nadeln oder bei langsamem Verdunsten in farblosen, dicken Krystallen. Der Körper riecht durchdringend campherartig, schmilzt bei 54° und ist im luftverdünnten Raume unzersetzt destillirbar. *Diamylaminoxychlorphosphin*, $(C_5H_{11})_2N.POCl_2$), ölige Flüssigkeit von schwachem Geruch, Siedepunkt 150° unter 12 mm Druck. Spec. Gewicht 1,0804 bei 13°. 3. N-Sulfochlorphosphine, $R_2N.PSCl_2$, werden erhalten, indem man 1 Mol. Phosphorsulfochlorid zu 2 Mol. des Amins ohne Verdünnung hinzutropfen läfst, die breiige Masse im Oelbade kurze Zeit auf 100 bis 120° erhitzt, nach dem Erkalten Wasser hinzusetzt und das Sulfochlorphosphin vermittelst eines kräftigen Dampfstromes übertreibt. Die Sulfochlorphosphine sind theils flüssige, theils feste Körper, die von Wasser in keiner Weise angegriffen werden und sich wie die Oxychlorphosphine in Ester, tertiäre N-Phosphinsulfide, Hydrazide u. s. w. überführen lassen. *Diäthylaminsulfochlorphosphin*, $(C_2H_5)_2N.PSCl_2$, siedet bei 100° unter 15 mm Druck,

riecht stark nach Campher. Spec. Gewicht 1,105 bei 15°. *Dipropylaminsulfochlorphosphin*, $(C_3H_7)_2N.PSCl_2$, riecht angenehm aromatisch, siedet bei 132 bis 134° unter 15 mm Druck, Spec. Gewicht 1,077 bei 15°. *Diisobutylaminsulfochlorphosphin*, $(iC_4H_9)_2N.PSCl_2$. Weifse Blättchen, die bei 36° schmelzen, in Alkohol, Aether, Benzol sehr leicht, in kaltem Eisessig schwer löslich sind. Die Verbindung siedet unter 10 mm Druck bei 150°. *Diamylaminsulfochlorphosphin*, $(C_5H_{11})_2N.PSCl_2$, goldgelbe, ölige Flüssigkeit, die bei 10 mm Druck zwischen 160 und 163° siedet. Spec. Gewicht 1,0288 bei 15°. 4. N-Chlorarsine, $R_2N.AsCl_2$, wurden ganz entsprechend den Chlorphosphinen dargestellt und verhalten sich ähnlich wie diese. *Diisobutylaminchlorarsin*, $(iC_4H_9)_2N.AsCl_2$, farblose Krystallmasse, die bei 125° unter 15 mm Druck siedet. 5. Von den Elementen der vierten Gruppe gelingt es, das zweite Element, das Silicium, in die Amine einzuführen. Bei der Einwirkung von Siliciumtetrachlorid, $SiCl_4$, tritt der Rest $SiCl_3$ für das Iminwasserstoffatom ein. *Diäthylaminchlorsilicin*, $(C_2H_5)_2N.SiCl_3$, wird in der Weise, wie bei den Chlorphosphinen angegeben, dargestellt. Es ist eine an der Luft rauchende, leicht bewegliche und stechend riechende Flüssigkeit, die unter 80 mm Druck bei 104° siedet. *Diisobutylaminchlorsilicin*, $(iC_4H_9)_2N.SiCl_3$, siedet unter 30 mm Druck bei 120 bis 124°, trübt sich an der Luft unter Abscheidung einer festen, gallertartigen Masse, sinkt in Wasser unter und zersetzt sich allmählich, indem klare Lösung eintritt. 6. Von den Elementen der dritten Gruppe läfst sich das Bor leicht in die secundären Amine einführen und zwar vermittelst des Bortrichlorids. Die Chlorborine werden erhalten, wenn die entsprechende Menge des Amins unter guter Kühlung in nicht zu grofse Mengen (10 bis 15 g) Chlorbor eingetragen wird. Alsdann verfährt man weiter, wie bei den Chlorphosphinen angegeben. Die Chlorborine sind farblose, leicht gelb werdende Flüssigkeiten, welche die Bunsenflamme intensiv grün färben. Die Anfangsglieder rauchen stark an der Luft, die höheren Homologen nicht mehr. Von Wasser werden sie sofort zersetzt, es entsteht salzsaures Amin und Borsäure neben einer flockig krystallinischen, noch nicht näher untersuchten Substanz. *Diäthylaminchlorborin*, $(C_2H_5)_2N.BCl_2$, siedet bei gewöhnlichem Druck unzersetzt bei 140 bis 144°. *Dipropylaminchlorborin*, $(C_3H_7)_2N.BCl_2$, siedet unter 45 mm Druck bei 99°. *Diisobutylaminchlorborin*, $(iC_4H_9)_2N.BCl_2$, gelbliche, an der Luft nicht mehr rauchende Flüssigkeit, welche unter 17 mm Druck bei 92 bis 95° siedet. Die Elemente der zweiten und ersten Reihe enthalten ausschliefslich Metalle, von denen man einige,

wenn auch schwer, in die aliphatischen secundären Amine einführen kann. Die darauf bezüglichen Versuche sind noch nicht abgeschlossen. Die früher fast allein bekannten Nitrosamine bilden nur eine Körperclasse unter zahlreichen anderen.

W. P. Jorissen. Ueber den Vorgang bei Sauerstoffaufnahme durch Triäthylphosphin[1]). — Im Anschlufs an die Untersuchungen von Ewan und van't Hoff über den Vorgang bei langsamer Oxydation wurde dieser Procefs am Triäthylphosphin studirt. Die langsame Oxydation dieses Körpers verläuft angeblich nach der Gleichung: $P(C_2H_5)_3 + O = OP(C_2H_5)_3$. Es stellt sich jedoch heraus, dafs dies nur unter bestimmten Umständen und zwar bei Anwesenheit von Wasser der Fall war. Das Phosphin wurde in kleine Glaskugeln eingeschlossen und in lufthaltige Kolben gebracht. Die letzteren wurden ausgezogen und nach Bestimmung von Druck und Temperatur zugeschmolzen. Nach Zertrümmerung der Kugel und nach Abschlufs der eingetretenen Oxydation wurde die Spitze des Kolbens unter Wasser abgebrochen und dann durch Wägung des eingedrungenen Wassers die Sauerstoffaufnahme bestimmt. Es zeigte sich stets ein Mehrbefund an verbrauchtem Sauerstoff gegenüber der aus der obigen Gleichung berechneten Menge und es wurde nachgewiesen, dafs ein geringer Theil des Phosphinoxyds sich in Ester der Phosphinsäuren umgewandelt hatte. War jedoch Wasser zugegen, so stellte sich die von der obigen Gleichung geforderte Sauerstoffmenge als verbraucht heraus. Da schon Hofmann erwähnt hat, dafs Aethylphosphin Kork bleicht und es sich herausgestellt hat, dafs auch Triäthylphosphin Indigblau entfärbt, dafs also diese Verbindungen bei ihrer Oxydation Sauerstoff activiren, so wurden die Versuche in der Weise abgeändert, dafs neben Phosphin und Wasser auch indigschwefelsaures Natron im Ueberschufs in die Versuchskölbchen gegeben wurde. Die Wägung des nach Abschlufs der Oxydation eingesaugten Wassers ergab nun die Gesammtmenge an Sauerstoff, der zur Oxydation des Phosphins und, dadurch activirt, zur Oxydation der Indiglösung gedient hatte. Es zeigte sich ein Sauerstoffverbrauch, der etwa das Doppelte der nach obiger Gleichung berechneten Menge betrug.

[1]) Ber. 29, 1707—1709.

Oxime, Nitro- und Nitrosoverbindungen.

C. A. Lobry de Bruyn. Einwirkung der Alkyljodide auf Hydroxylamin (Berichtigung)[1]). — Die durch Einwirkung von Methyl- und Aethyljodid auf freies Hydroxylamin in alkoholischer Lösung entstehenden krystallisirten Substanzen waren vom Verfasser auf Grund ihres Jodgehaltes für die Hydrojodide der beiden Alkylhydroxylamine gehalten worden[2]). Dieselben bestehen jedoch aus einem Gemenge verschiedener Hydrojodide, und die von Dunstan dem Verfasser mitgetheilte Beobachtung, dafs bei der erwähnten Reaction neben dem Trimethylderivat des Hydroxylamins auch dessen Hydrojodid sich bildet, wurde bestätigt.

A. Hantzsch und W. Wild. Ueber Oxime aus α-halogenisirten Aldehyden, Ketonen und Säuren, sowie über Oximessigsäure[3]). — α-Halogenaldehyde und α-Halogenketone gehen durch Einwirkung von Hydroxylamin ohne nachweisbare Zwischenproducte in Glyoxime über, wobei der erforderliche Sauerstoff durch Reduction einer weiteren Molekel Hydroxylamin zu Ammoniak geliefert wird:



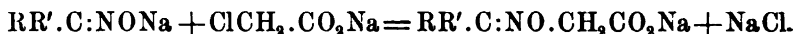
$$R.CHCl.COR' + 3NH_2OH = R.C:NOH.C:NOH.R' + NH_4Cl + 2H_2O.$$

Bei Anwendung nur *einer* Molekel Hydroxylamin werden die als Zwischenproducte zu erwartenden α-Halogenoxime nicht erhalten, vielmehr entstehen auch unter diesen Umständen stets direct Dioxime, indem eine entsprechende Menge Aldehyd oder Keton unverändert bleibt. Die Bildung von Dioximen ist indessen auf die halogenisirten Verbindungen beschränkt, da α-Hydroxyketone nur die entsprechenden Monoxime geben. Auch auf α-Halogensäuren, $R.CHX.CO_2H$, wirkt Hydroxylamin unter Bildung von α-Oximidosäuren, $R.C:NOH.CO_2H$, ein, während die entsprechenden α-Hydroxysäuren unverändert bleiben. Monochloraceton setzt sich mit Hydroxylamin um zu *Methylglyoxim*, $CH_3.C:NOH.CH:NOH$, welches aus heifsem Wasser rein vom Schmelzpunkt 156° gewonnen wird. Aus dem Dichloräther, $CH_2Cl.CHCl.O.C_2H_5$, wird durch die Einwirkung des Alkalis zunächst Chloraldehyd gebildet, welcher alsdann mit dem Hydroxylamin Glyoxim liefert. Diese Methode der Darstellung des Glyoxims verdient wegen der leichteren Zugänglichkeit des Ausgangsmateriales den Vorzug vor der Bereitungsweise aus Glyoxal.

---

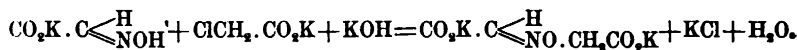
[1]) Rec. trav. chim. Pays-Bas 15, 185—186. — [2]) Daselbst 13, 46. — [3]) Ann. Chem. 289, 285—309.

Ebenso entsteht Glyoxim bei Einwirkung von salzsaurem Hydroxylamin auf Amidothiazol, indem die genannte Verbindung im entgegengesetzten Sinne ihrer Bildung aus Thioharnstoff und Chloraldehyd gespalten wird und das dem Chloraldehyd entsprechende Spaltstück in Reaction tritt. *Oximidoessigsäure* wird mit Leichtigkeit aus Hydroxylamin und Dichlor- oder Dibromessigsäure gewonnen, wenn man mit alkalischer Lösung arbeitet. Weniger glatt ist die Bildung dieser Säure aus Monochloressigsäure, da hierbei eine weiterhin zu besprechende Nebenreaction stattfindet, welche man jedoch fast ganz vermeiden kann, wenn auf 1 Mol. Chloressigsäure 2 Mol. salzsaures Hydroxylamin und 4 Mol. Kaliumhydrat verwendet werden. *Oximidoessigsaures Baryum*, $(C_2H_2NO_3)_2Ba + 2H_2O$, bildet schöne Blättchen. *α-Oximidopropionsäure*, aus α-Brompropionsäure erhalten, schmilzt bei 178°. *α-Oximidobuttersäure*, aus α-Brombuttersäure, bildet seidenglänzende Nadeln, die bei 154° schmelzen. Benzoylcarbinol, sowie Benzoïn liefern als α-hydroxylirte Verbindungen nur Monoxime, auch auf Glycolsäure wirkt Hydroxylamin nicht ein. Das bei der Einwirkung von Hydroxylamin auf Chloressigsäure sich bildende Nebenproduct verdankt seine Entstehung einer bemerkenswerthen Reaction. Die Oxime werden nämlich durch Chloressigsäure in alkalischer Lösung in Derivate der Oximessigsäure übergeführt nach der Gleichung:



$$RR'.C:NONa + ClCH_2.CO_2Na = RR'.C:NO.CH_2CO_2Na + NaCl.$$

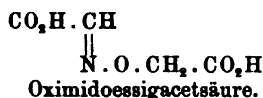
Oximidoessigacetsäure bildet sich, wie erwähnt, als Nebenproduct bei der Einwirkung von Hydroxylamin auf Chloressigsäure, entsteht jedoch glatter und in besserer Ausbeute aus fertiger Oximidoessigsäure, wobei zu beachten ist, dafs im Reactionsgemisch das Salz der Chloressigsäure in geringem Ueberschufs vorhanden ist und dafs Erwärmung über 40° und jeder Ueberschufs von Alkali vermieden werden mufs:



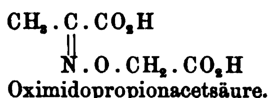
$$CO_2K.C{<}^{H}_{NOH} + ClCH_2.CO_2K + KOH = CO_2K.C{<}^{H}_{NO.CH_2CO_2K} + KCl + H_2O.$$

Die Säure schmilzt bei 181° unter Zersetzung, wird von den meisten Lösungsmitteln leicht aufgenommen und giebt mit Phosphorpentachlorid ein leicht zersetzliches *Chlorid*. Aus dem ölförmigen Ester erhält man mit Ammoniak das *Amid*, $CONH_2.CH:NO.CH_2.CONH_2$, welches in Alkohol leicht lösliche Blättchen bildet, die bei 214° unter Zersetzung schmelzen. Es wurden die krystallinischen *Salze* $C_4H_3NO_5(NH_4)_2$, $C_4H_3NO_5Ba + H_2O$ und $C_4H_3NO_5Ag$ dargestellt. *Oximidopropionacetsäure* wird durch

Erwärmen einer Lösung von je 1 Mol. Oximidopropionsäure und Chloressigsäure mit 3 Mol. Kaliumhydroxyd auf 50 bis 60° erhalten, krystallisirt aus Aether-Benzol und schmilzt ohne Zersetzung bei 130 bis 132°. Ihr Silbersalz ist ein weifser, schwer löslicher Niederschlag. Im Gegensatz zu der Oximidoessigacetsäure wird sie durch Alkalien beim Kochen nicht angegriffen. Bei Feststellung der Constitution der beiden beschriebenen Oximidosäuren mufs zwischen der den Sauerstoff- und der den Stickstoffäthern der Oximide entsprechenden Formel entschieden werden. Die Spaltung der Oximidoessigacetsäure in Kohlensäure, Blausäure und Glycolsäure beim Erwärmen mit Baryumhydroxyd oder Alkalien, und in Kohlensäure, Ameisensäure, Ammoniak und Glycolsäure beim Erhitzen mit verdünnter Schwefelsäure im Einschlufsrohr auf 140° ist beweisend für die den Sauerstoffäthern entsprechende Formel, welche auch für die Oximidopropionacetsäure als gültig zu erachten ist, da diese Säure bei der Reduction mit Jodwasserstoff Amidopropionsäure liefert. Dagegen wird das abweichende Verhalten der beiden Säuren gegenüber hoher Temperatur und gegenüber der Einwirkung von Alkalien bei Siedehitze als Grund für die Annahme einer sterisch verschiedenen Configuration erachtet, wie die nachstehenden Formeln darthun:

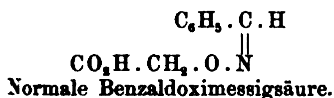


Oximidoessigacetsäure.

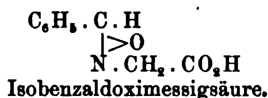


Oximidopropionacetsäure.

Bei Einwirkung der Chloressigsäure auf die stereoisomeren Benzaldoxime entstehen structurisomere Benzaldoximessigsäuren. Die aus dem Antialdoxim erhaltene Verbindung entspricht einem Sauerstoffäther des Benzaldoxims, die aus dem Synaldoxim entstehende Säure einem Stickstoffäther desselben:



Normale Benzaldoximessigsäure.



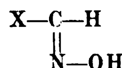
Isobenzaldoximessigsäure.

Die erste Säure giebt bei der Reduction mit Jodwasserstoff Benzaldehyd, Ammoniak und Glycolsäure, bei der Spaltung mit Alkalien Benzonitril und Glycolsäure. Die Isobenzaldoximessigsäure giebt bei der Reduction glatt Benzaldehyd und Amidoessigsäure, ein Beweis, dafs hier der Stickstoff direct mit dem Kohlenstoff des Essigsäureesters verbunden ist; durch Mineralsäuren wird sie in Benzaldehyd und die von W. Traube[1]) beschriebene Amidoxyl-

[1]) Ber. 28, 2300.

essigsäure, $CO_2H.CH_2.NHOH$, gespalten. Die gleiche Zerlegung kann auch durch Alkalien herbeigeführt werden, welche indessen die entstehende Amidoxylessigsäure leicht zerstören. *Normale Benzaldoximessigsäure* entsteht durch längeres Erwärmen von Benzantialdoximkalium mit chloressigsaurem Kalium in wässriger Lösung. Das *Kaliumsalz* der *Benzaldoximessigsäure*, $C_9H_8NO_3K$, krystallisirt als directes Reactionsproduct in langen, seidenglänzenden Prismen aus. Die freie Säure krystallisirt aus heifsem Wasser in langen Nadeln vom Schmelzpunkt 98°. Der *Aethylester*, $C_9H_8NOC_2H_5$, wird auf übliche Weise in langen Nadeln vom Schmelzpunkt 59° erhalten. *Isobenzaldoximessigsäure* wird aus dem festen Benzsynaldoxim auf die gleiche Weise wie die vorher beschriebene Säure gewonnen. Dieselbe ist in heifsem Wasser nur mäfsig, in Alkohol schwer löslich. Sie krystallisirt in langen Nadeln und schmilzt bei 185° unter stürmischer Zersetzung.

G. Minunni und D. Vassallo. Nuove ricerche sulla transformazione delle α-aldossime in nitrili[1]). — Um zu untersuchen, ob die Umwandlung in Nitrile eine specifische Reaction der β-Aldoxime ist, haben Verfasser den Eintritt dieser Reaction auch für die α-Form constatirt unter Bedingungen, bei denen die Möglichkeit einer vorhergehenden Umlagerung der α- in die β-Form nicht angenommen werden kann. Die Umwandlung der Aldoxime in Nitrile kann daher nicht als Beweis für die Richtigkeit der β-Formation



angesehen werden. Es wurden die α-Aldoxime in ihre Benzoylderivate übergeführt und diese in ätherischer Lösung unter 0° mit trocknem Chlorwasserstoff gesättigt. So führte das Benzoyl-α-m-nitrobenzaldoxim zum m-Nitrobenzonitril; das Benzoyl-α-cuminaldoxim, weifse Nadeln vom Schmelzpunkt 125 bis 126°, zum Cumonitril, einem bei 239 bis 241° siedenden Oel. Zu analogen Resultaten führte das α-Anis-, das α-Salicyl- und das α-Furfuraldoxim. Diese Reaction, die Zerlegung eines Säurederivats eines α-Oxims mittelst trockner Salzsäure in der Kälte, ist demnach eine allgemeine nach dem Schema: R.CH:NO.CO.R = R.C:N + R.COOH, und kann nicht als ein Formationsbeweis herangezogen werden.

---

[1]) Gazz. chim. ital. 26, I, 456—465.

W. Konowalow[1]) berichtete in Fortsetzung früherer Mittheilungen[2]) über die *nitrirende Wirkung der Salpetersäure* auf gesättigten Charakter besitzende Kohlenwasserstoffe und deren Derivate. Aufser einer tertiären Nitroverbindung entsteht bei der Nitrirung von *Diisoamyl* in kleineren Mengen eine secundäre Nitroverbindung: diese ergab sich als aus einer Mischung von Isomeren bestehend; durch fractionirte Destillation (25 mm) geht der Hauptantheil bei 129 bis 132°, der kleinere Theil bei 132 bis 135° über. Die gröfsere Fraction entspricht der Zusammensetzung $C_{10}H_{21}NO_2$, erstarrt nicht in Eis mit Salz und besitzt das spec. Gewicht $D^{20}_{0} = 0{,}9115$. Die Mischung der Nitroverbindungen lieferte bei der Reduction ein Gemisch von Aminen, die eine Fraction von dem Siedepunkt 190 bis 192° lieferten. Diese Fraction entsprach der Formel $C_{10}H_{21}NH_2$ vom spec. Gewicht $D^{20}_{0} = 0{,}7934$ und lieferte ein schwer krystallisirendes Chlorhydrat, Nitrat und Chloroaurat; das entsprechende Chloroplatinat ist in Wasser ziemlich schwer, in Alkohol leicht löslich und krystallisirt aus Alkohol in Nadelbüscheln. Auch ein neutraler, ketonartiger Körper entstand bei der Reduction der secundären Nitrokörper. Aufser den Mononitroverbindungen entstand bei der Nitrirung von Diisoamyl die krystallinische *Dinitroverbindung*, $C_{10}H_{20}(NO_2)_2$, welche in dem Reductionsproduct nach Entfernung der Mononitroverbindungen zurückblieb und nach Behandlung desselben mit Natriumalkoholat in Alkohollösung und Krystallisation aus Benzol als drüsenartige, viereckige, lange, in Wasser, Alkalien und Säuren unlösliche, in Aethyläther ziemlich schwer, in Petroleumäther noch schwerer, in Benzol dagegen leicht lösliche Prismen erhalten wurde und bei 100° sublimirt. Ihre Verbrennungswärme ist 1513614 Cal.; dieselbe Dinitroverbindung entsteht bei der Nitrirung von Mononitrodiisoamyl; sie liefert bei der Reduction $C_{10}H_{20}(NH_2)_2$ vom Siedepunkt 223 bis 225° (743 mm). Diese Verbindung krystallisirt in Schnee, ist in Wasser leicht löslich, mit Aetherdämpfen flüchtig und absorbirt Kohlensäure aus der Luft; sie bildet ein leicht lösliches Chlorhydrat, Sulfat und Chloroplatinat, ein schwer lösliches Oxalat. Auch die *Nitrirung des Mesitylens* wurde untersucht; sie wurde nach bekannten Methoden[3]) ausgeführt; es entstand aufser dem gewöhnlichen Mononitromesitylen eine primäre Nitroverbindung je nach Umständen in kleineren oder gröfseren Mengen. Das *primäre Mononitromesitylen*

---

[1]) Ber. 29, 2199. — [2]) Ber. 29, 1858. — [3]) Vergl. JB. f. 1875, 385 ff.; 1884. 466.

löst sich im Laufe einer halben Stunde in rauchender Salpetersäure + 2 Vol. Eisessig fast ohne Veränderung, liefert mit 5 Thln. Salpetersäure vom spec. Gewicht 1,47 die bei 85,5 bis 86° schmelzende *Dinitroverbindung* $C_9H_{10}(NO_2)_2$ oder $C_6H_2(\overset{1.3}{C}H_3)_2(\overset{4}{N}O_2)(CH_2\overset{5}{N}O_2)$. Wird die primäre Mononitroverbindung (7 Thle.) mit reiner Salpetersäure (130 Thle.) behandelt, so resultirt eine Mischung krystallinischer Nitroverbindungen, aus welchen durch Krystallisation aus heifsem Alkohol zwei Verbindungen von der Formel $C_9H_9(NO_2)_3$ erhalten wurden, von welchen die eine bei 117,5 bis 118,5°, die andere zwischen 69 bis 73° schmilzt; beide bilden mit Aetzalkalien rothe Salze, welche mit Eisenchlorid Eisenverbindungen bilden; die Eisenverbindung des bei 117,5 bis 118,5° schmelzenden Körpers ist in Aether und Benzol unlöslich, in Schwefelkohlenstoff löslich, während die des bei 69 bis 73° schmelzenden Körpers in allen diesen Lösungsmitteln sich löst; der erste Körper liefert bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat eine bei 209 bis 211° schmelzende Dinitromesitylensäure, die zweite giebt eine bei 204° schmelzende Säure. Das *tertiäre Nitromesitylen* hat die Verbrennungswärme 1216660 Cal., das *primäre Nitromesitylen* 1206332 Cal., das *Dinitromesitylen* 1186710 Cal. und das *primäre Dinitromesitylen* 1165857 Cal. — Schliefslich wurden einige allgemeine Schlüsse der mitgetheilten Angaben angeführt.

Zelinsky et Weymann. Action du bromure d'aluminium sur les combinaisons nitrées de la série grasse[1]). — Zu frisch bereitetem Aluminiumbromid wurde Nitroäthan, resp. Nitropropan in Ligroinlösung gegeben. Die Reaction ist heftig. Das Einwirkungsproduct, eine Flüssigkeit, geht nach dem Mischen mit Ligroin und Trocknen über Kalk in einen gelblichen, krystallinischen Körper über, der sich an der Luft zersetzt. Es ist $(CH_3 . CH_2NO_2)_3AlBr_3$ resp. $(CH_3 . CH_2 . CH_2 . NO_2)_3AlBr_3$. Behandelt man die entstandene Flüssigkeit sofort mit Wasser, so bildet sich eine ölige Schicht, die mit Wasserdämpfen übergeht und aus dem Nitrokohlenwasserstoff besteht. Die fest gewordene Substanz dagegen giebt beim Zersetzen mit Wasser das Bromderivat $C_2H_4BrNO_2$ resp. $C_3H_6BrNO_2$.

H. Umbgrove et A. P. M. Franchimont. L'allyleméthylenitramine, un corps isomère et leurs dérivés bromés[2]). — Das Allylmethylnitramin wurde aus Methylnitramin mittelst methylalkoholischer Kalilauge und Allylbromid dargestellt; farblose

---

[1]) Bull. soc. chim. **16**, 231—232 von Journ. soc. phys. chim. Russ. **27**, 326. — [2]) Rec. trav. chim. Pays-Bas **15**, 195—210.

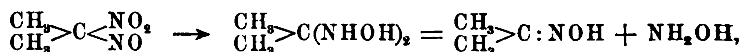
Flüssigkeiten vom spec. Gewicht 1,1015 bei 15° und dem Siedepunkt 95 bis 96° bei 18 mm. Löslich in den organischen Lösungsmitteln. Durch Einwirkung von 10 proc. Kalilauge im geschlossenen Rohr wird es ähnlich wie Benzylmethylnitramin angegriffen und in salpetrige Säure, Methylamin und etwas Acroleïnaldehyd zerlegt; letzterer konnte jedoch nicht zweifellos nachgewiesen werden, da er fast ganz verharzt. Intermediär bildet sich dabei wahrscheinlich ein Imin, $CH_2:CH.CH_2.N.CH_3NO_2 = NO_2H + CH_2:CH.CH:N.CH_3$, das jedoch nicht isolirt werden konnte. Silberoxyd wirkt ähnlich ein wie Kalilauge. Das aus dem unbeständigen Imin entstehende Acroleïn konnte jedoch auch hier nicht isolirt werden, da es zur Säure oxydirt wird. Mittelst wässrigen Permanganats wurde ein Product erhalten, das nur als sein Dibenzoat isolirt werden konnte, als Nadeln vom Schmelzpunkt 102°. Aufser der Analyse wiesen seine Zersetzungsproducte, Benzoësäure, salpetrige Säure, Methylamin, darauf hin, dafs das Dibenzoat des erwarteten Dioxypropylmethylnitramins vorlag. Die Ausbeute war sehr gering. Brom führt zum Additionsproduct, dem Dibrompropylmethylnitramin, klinorhombische Krystalle vom Schmelzpunkt 23°, unlöslich in Wasser, löslich in organischen Lösungsmitteln. Ein Acetylderivat desselben darzustellen, gelang nicht, auch Silberoxyd und alkoholische Kalilauge führten nur zu Zersetzungsproducten. Beim Erhitzen mit Wasser und Baryumcarbonat dagegen entstand ein Körper, der mit Benzoylchlorid dieselbe bei 101° schmelzende Substanz ergab, wie die Behandlung mit Permanganat. — Bei der Darstellung des Allylmethylnitramins entsteht ein Isomeres vom Siedepunkt 51 bis 52° bei 18 bis 20 mm und dem spec. Gewicht 1,047 bei 15°. Es wird von Schwefelsäure heftig angegriffen; mit Kalilauge im geschlossenen Rohr bei 100° entsteht der Allylalkohol, vom Siedepunkt 96 bis 97°. Einwirkung von Brom in Chloroform führt zu einer gelben Flüssigkeit, die sich beim Sieden zersetzt. Bei längerem Stehen scheiden sich weifse Krystalle vom Schmelzpunkt 65° aus, welche die Zusammensetzung der Flüssigkeit haben, nämlich $C_4H_8N_2O_2Br_2$. Welches von beiden das wahre Additionsproduct ist, ist noch zu erweisen.

A. P. N. Franchimont et H. Umbgrove. Sur méthylenitramine, la diméthylenitramine et l'un de ses isomères[1]). — Erhitzt man Methylnitramin mehrere Tage lang auf dem Wasserbade, so verliert es an Gewicht und bleibt flüssig. Destillirt man

[1]) Rec. trav. chim. Pays-Bas 15, 211—220.

es, so geht schon unterhalb 100° ein Theil über, dann bei 103° und schliefslich geht bei 187° ein rasch erstarrender Körper, das Dimethylnitramin, über. Aus den unteren Destillaten wurde Methylalkohol, Wasser und eine bei 112° siedende Flüssigkeit, ein Isomeres des Dimethylnitramins, isolirt; aufserdem wird reichlich Stickstoff und dessen Protoxyd entwickelt. Das Isomere reagirt heftig mit concentrirter Schwefelsäure und färbt eine essigsaure Lösung von α-Naphtylamin. Dasselbe Dimethylnitramin erhält man auch neben dem bekannten bei Einwirkung von Jodmethyl in Aetherlösung auf das Silbersalz des Methylnitramins. Mit Kalilauge im Rohr erhitzt wird es vollständig zersetzt in Methylalkohol, Stickstoff etc. Demnach eine analoge Zersetzung wie diejenige des Allylmethylnitramins in Allylalkohol etc. Welche Constitution dem Körper zukommt, ist noch unentschieden.

Roland Scholl und Karl Landsteiner. Reduction der Pseudonitrole zu Ketoximen [1]. — Um über die Constitution der von V. Meyer entdeckten Pseudonitrole, welche ebenso gut als Nitronitrosoparaffine, $>C<^{NO_2}_{NO}$, wie als Salpetersäureester der Ketoxime, $>C:NO.NO_2$, aufgefafst werden können, zu entscheiden, wurden Reductionsversuche am Propylpseudonitrol angestellt, welche als Reductionsproduct *Acetoxim* in guter Ausbeute lieferten. Obgleich dieser Uebergang für die esterartige Constitution der Pseudonitrole zu sprechen scheint, so könnte man denselben doch auch in folgendem Sinne deuten:



$$\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}>C<\begin{matrix}NO_2\\NO\end{matrix} \longrightarrow \begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}>C(NHOH)_2 = \begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}>C:NOH + NH_2OH,$$

durch die Annahme, dafs der zunächst entstehende, nicht fafsbare Zwischenkörper unter Verlust einer Molekel Hydroxylamin in Acetoxim übergeht, wie ja auch an Stelle von Ammoniakderivaten mit entsprechender Constitution $>C(NH_2)_2$ häufig einfachere, ammoniakärmere Körper $>C:NH$ erhalten werden. 3 g Propylpseudonitrol wurden in 60 g Aether durch Erwärmen gelöst und nach Zugabe von 40 ccm zweifach Norm.-Natronlauge mit 17 ccm einer 10 proc. Lösung von Hydroxylamin geschüttelt. Es tritt Entfärbung der blauen Pseudonitrollösung ein. Die ätherische Schicht enthält nur eine Spur krystallinischer Substanz. Die alkalische, wässrige, untere Schicht wird, mit Kohlensäure und alsdann mit calcinirter Soda gesättigt, ausgeäthert. Die ätherische Lösung hinterläfst nach dem Verjagen des Aethers auf

[1]) Ber. 29, 87—90.

dem Wasserbade 0,5 g Acetoxim, C_3H_7NO, vom Schmelzpunkt 58 bis 59°. In gleicher Weise wurde die Reduction mit Kaliumsulfhydrat durchgeführt und aus 3 g Pseudonitrol 1 g Acetoxim erhalten, welches noch weiter durch Ueberführung mittelst Stickstofftetroxyds in Propylpseudonitrol und mittelst Phenylisocyanats in Carbaniloacetoxim charakterisirt wurde.

Georg Born. Zur Kenntnifs der Pseudonitrole und Dialkyldinitromethane [1]). — Born hat nach der Reaction von Scholl (Einwirkung von Stickstofftetroxyd auf Ketoxime) eine Reihe Pseudonitrole dargestellt, und dieselben mit Chromsäure und Eisessig in die entsprechenden Dialkyldinitromethane übergeführt. Für die Pseudonitrole hält er an der alten Auffassung von V. Meyer als $>C<^{NO}_{NO_2}$ fest, da dies in chemischer und physikalischer Beziehung die gröfste Aehnlichkeit mit dem Nitrosobenzol hat. Er hat folgende Ketoxime in Pseudonitrole übergeführt: Methylpropylketoxim-, Methylisopropyl-, Dipropyl-, Diisopropyl-, Methyl-α-äthylpropyl-, Methylhexyl-Ketoxim und Pinakolinoxim. Die Pseudonitrole konnten mit Ausnahme beim Pinakolinoxim alle isolirt, doch nicht ganz rein dargestellt werden, da sie ihrer grofsen Zersetzlichkeit wegen nicht von den sie begleitenden Oelen ganz getrennt werden konnten. Alle Pseudonitrile wurden daher nur als tiefblaue Oele erhalten, von scharfem Geruch, die bei gewöhnlicher Temperatur in wenigen Stunden, beim Erwärmen auf 50 bis 60° sich sofort zersetzten. Nur das Diäthylpropylpseudonitrol wurde als fester Körper erhalten. Die allgemeine Darstellungsweise war Auflösen des Oxims in Aether und Zufügen der berechneten Menge Stickstofftetroxyd unter Kühlung und Luftabschlufs. Als Nebenproduct traten immer Ammoniumnitrat, das entsprechende Keton und verschiedene Oele auf, welche zum Theil als die entsprechenden Dinitromethane und Nitrimine identificirt werden konnten. Letzteres ist beim Pinakolinoxim das Hauptproduct. Die Dinitromethane wurden alle durch Oxydation der Oxime mit Chromsäure und Eisessig dargestellt und bildeten alle ölige Flüssigkeiten von campherartigem Geruch, die mit Ausnahme der hoch molekularen Glieder unzersetzt sieden. Auch mufsten einige noch nicht bekannte Ketoxime dargestellt werden. — Das Diäthyldinitromethan siedet bei 207 bis 208°. Das Methylpropylketoxim hat den Siedepunkt 165°. Sein Pseudonitril liefert ein bei 207,5 bis 209,5° siedendes Dinitromethan. Fest wurde nur

---

[1]) Ber. **29**, 90—102.

das Diäthylpropylpseudonitrol, $(C_3H_7)_2 . C \lessgtr{}^{NO}_{NO_2}$, als weifse Rhomboëder erhalten, die bei 72 bis 73° unter Blaufärbung und Zersetzung schmelzen. Das begleitende Oel war in diesem Falle in der Hauptsache Dipropylketon neben dem Nitrimin. Das Dipropylnitromethan geht als farbloses Oel bei 220 bis 221° über. Während dieses der Einwirkung von Hydroxylamin widersteht, liefert das Pseudonitrol glatt das Butyronoxim. Das neu dargestellte Methyl-α-äthylpropylketoxim wurde als stark riechendes Oel vom Siedepunkt 186 bis 188,5° erhalten. Das zugehörige Pseudonitrol zeigte sich als grünes Oel, konnte aber ebenso wenig wie sein Dinitromethan in genügender Reinheit erhalten werden.

Amine, Amidosäuren, Hydrazine.

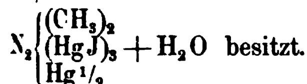
André Brochet und R. Cambier. Darstellung von Methylamin [1]). — Formaldehyd (20 kg 40 proc. Lösung) wird mit Ammoniumchlorid (10 kg) destillirt. Die Reaction beginnt bei 40°. Alsdann geht Methylal über und das bis 95° Uebergehende enthält 60 bis 79 Proc. von dieser Verbindung. Der Rückstand wird abgedampft, bis Ammoniumchlorid auszukrystallisiren beginnt. Beim Abkühlen scheidet sich der ganze Ueberschufs dieser Substanz aus. Aus der überbleibenden Flüssigkeit wird reines *Methylaminhydrochlorid* durch Abdampfen unter geringem Druck und Umkrystallisiren des Rückstandes aus Alkohol erhalten. Die Ausbeute an 95 proc., bei 210° schmelzendem Methylaminhydrochlorid beträgt 8,5 kg und gleichzeitig werden 3,8 kg Methylal und 2,2 kg Kohlensäureanhydrid gebildet. 3,6 kg Ammoniumchlorid werden unverändert zurückerhalten.

Hermann Fleck. Trennung des Trimethylamins von Ammoniak [2]). — Zu diesem Zweck wurde bis jetzt die verschiedene Löslichkeit der chlorwasserstoffsauren Salze in absolutem Alkohol oder Alkohol-Aether, sowie auch die der Sulfate [3]) in Alkohol benutzt. Verfasser combinirt die beiden Methoden, indem er die gemischten Hydrochloride wiederholt mit Theilen des fünf- bis sechsfachen Volums von siedendem Alkohol extrahirt, das Lösungsmittel abdestillirt und den Rückstand mit Natronlauge zum Austreiben der

[1]) Chem. Soc. J. 70, Abstr. I, 7 und 8; Ref. nach Rev. Chim. Industr. June 1895. — [2]) Chem. Centr. 67, II, 689 (Auszug). — [3]) Duvillier und Buisine, JB. f. 1881, 410.

Gase kocht. Diese fängt man in viel Wasser auf, setzt Lackmus zu und neutralisirt genau mit verdünnter Schwefelsäure. Die Lösung wird zur Trockne eingedampft und mit kochendem absolutem Alkohol ausgezogen, worin sich das Trimethylammoniumsulfat löst, während das Ammoniumsulfat zurückbleibt. Der Alkohol wird abdestillirt, der Rückstand in einer tarirten Schale getrocknet und gewogen. Das Verfahren eignet sich zur quantitativen Bestimmung.

Marcel Delépine. Sur les méthylamines [1]). — An reinen, nach vorhergehend beschriebenem Verfahren dargestellten Materialien wurden einige charakteristische Eigenschaften festgestellt. Das salzsaure Monomethylamin ist perlmutterglänzend, Schmelzpunkt ca. 210°, das salzsaure Dimethylamin krystallisirt in langen Prismen, Schmelzpunkt 171°, das salzsaure Trimethylamin, Schmelzpunkt 271 bis 275°, wird zersetzt bei 280°; alle drei sind sehr leicht löslich in Wasser. Die pikrinsauren Salze dieser Basen sind schwer löslich und schmelzen bei 207°, bezw. bei 155 bis 156, bezw. bei 216°, sie krystallisiren in orthorhombischen bezw. rhombischen Formen, das letztere in Nädelchen. Aus Trimethylamin erhielt der Verfasser ein Jodadditionsproduct, $(CH_3)_3NJ_2$, als gelbliches Pulver, Schmelzpunkt 66°. Nessler'sches Reagens erzeugt mit Dimethyl- und Trimethylamin weifse Niederschläge, die auf Wasserzusatz verschwinden, im Gegensatz entsteht mit Monomethylamin ein hellgelber, beständiger Niederschlag, der weder in überschüssigem Fällungsmittel noch in Wasser löslich ist, sich an der Luft leicht schwärzt und die Zusammensetzung



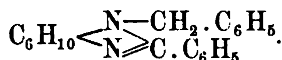
$$N_2\left\{\begin{matrix}(CH_3)_2\\(HgJ)_3\\Hg^1/_2\end{matrix}\right. + H_2O$$ besitzt.

J. Behrens [2]). Der Ursprung des Trimethylamins im Hopfen und die Selbsterhitzung desselben. — Die Selbsterwärmung des Hopfens tritt nur ein, wenn derselbe einen genügenden Feuchtigkeitsgehalt besitzt, die Ursache dieser Selbsterwärmung, sowie der dabei stattfindenden Trimethylaminentwicklung wird durch Bacterien bewirkt, welche ein peptonisirendes Ferment ausscheiden. Als Quellen der durch die Vegetation des Bacillus entstehenden Aminbasen kommen die Stickstoffverbindungen des Hopfens (Eiweifsstoffe, Cholin, Ammoniak und Asparagin) in Betracht, als Kohlenstoffquellen die äpfelsauren und citronensauren Salze, Glycose u. s. w., der Gerbstoff scheint durch das Bacterium nicht vermindert zu werden.

---

[1]) Compt. rend. 122, 1272—1274. — [2]) Biederm. Centr. 25, 713—714.

Alfred Einhorn und Benjamin S. Bull. Ueber das Ortho-Hexamethylendiamin [1]). — Ausgehend von dem Ester der Hexahydroanthranilsäure haben die Verfasser durch Behandlung mit alkoholischem Ammoniak das Hexahydroanthranilsäureamid, Schmelzpunkt 153,5°, dargestellt, welches durch vorsichtige Oxydation mit Chlorkalk oder besser mit unterbromigsaurem Alkali ein eigenthümliches, bei 230 bis 232° schmelzendes, in federartig gruppirten Nadeln krystallisirendes Product $C_7H_{12}N_2O$ liefert. Dieser mit Hinsicht auf seine Constitution noch nicht näher untersuchte Körper erweist sich gegen Alkalien beständig, wird aber merkwürdiger Weise durch Halogenwasserstoffsäuren in das Dichlorhydrat des hexahydrirten o-Phenylendiamins, $C_6H_{14}N_2 . 2HCl$, übergeführt. Die daraus durch Pottasche als Oel abgeschiedene freie Base condensirt sich mit 2 Mol. Benzaldehyd zu dem Hexahydro-o-phenylenbenzbenzylamidin, Schmelzpunkt 132,5°:



Marcel Delépine. Ueber eine neue Methode zur Trennung der Methylamine [2]). — Die Methode beruht auf dem verschiedenen Verhalten der drei Methylamine zu Methylaldehyd [3]). Die chlorwasserstoffsauren Salze der Methylamine werden von vorhandenem Salmiak nach den Angaben von Vincent [4]) möglichst getrennt, die syrupförmige Lösung sodann auf festes Aetznatron gegossen und die entweichenden Gase unter Kühlung in käufliche Formaldehydlösung geleitet. Die so erhaltene Flüssigkeit läfst man durch eine Kugelhahnpipette auf ihr gleiches Gewicht Aetzkali fliefsen. Der Kolben ist mit aufsteigendem Kühler versehen, woran sich eine lange absteigende Röhre anschliefst, die das entweichende *Trimethylamin* in Wasser führt. Der Kolbeninhalt trennt sich in zwei Schichten. Die obere wird abermals mit ihrem gleichen Gewicht Kali zusammengebracht und nach einiger Zeit destillirt. Zwischen 12 und 30° entweichen noch erhebliche Mengen von Trimethylamin, welches sich theilweise in zwei auf 5° abgekühlten Ballons am Ende des Kühlers condensirt, auf welche eine Woulf'sche Flasche mit Wasser folgt. Was über 30° übergeht, läfst sich durch fractionirte Destillation in zwei Theile von den Siedepunkten 67 bis 68° und 166° scheiden. Letztere Fraction besteht aus der *Methylenverbindung des Methylamins*, $CH_2{=}NCH_3$. Die bei 67,5° siedende Fraction scheint eine wasserhaltige *Molekularverbindung*

---

[1]) Ber. 29, 964—965. — [2]) Bull. soc. chim. [3] 15, 701—714. — [3]) Vergl. Henry, Bull. soc. chim. [3] 11, 415; 13, 158. — [4]) Bull. soc. chim. [2] 27, 148.

von der Formel $CH_2[N(CH_3)_2]_2 + CH_4O + 1/_3 H_2O$ zu sein. Sie enthält sämmtliches *Dimethylamin* als Methylenderivat, verbunden mit Methylalkohol aus dem rohen Formaldehyd. Es ist eine bewegliche, farblose, stark riechende Flüssigkeit vom spec. Gewicht 0,78; durch wiederholte Destillation über Aetzkali wird der Siedepunkt bis gegen 85° erhöht. Aus ihren Methylenverbindungen lassen sich das Mono- und Dimethylamin abscheiden: 1. durch Neutralisation mit Pikrinsäure in wässriger Lösung und Eindunsten. Das *Monomethylaminpikrat*, $CH_3NH_2 . C_6H_3N_3O_7$, bildet dicke, rhombische Krystalle, schmilzt bei 207° und löst sich in 75 Thln. Wasser. Das *pikrinsaure Dimethylamin*, $(CH_3)_2NH . C_6H_3N_3O_7$, krystallisirt in gelben, rautenförmigen Blättern, schmilzt bei 155 bis 156° und löst sich in 56 Thln. Wasser. 2. Wenn man die Methylenverbindungen der Methylamine mit Alkohol und Salzsäure kocht, so entweicht Methylendiäthyläther, und die Hydrochloride der Methylamine bleiben zurück. *Chlorwasserstoffsaures Dimethylamin*, $(CH_3)_2NH_2Cl$, krystallisirt in langen Prismen, schmilzt bei 171° und löst sich aufserordentlich leicht in Wasser und Alkohol. 3. Das Monomethylamin kann aus seiner Methylenverbindung auch mit Jodwismuthreagens abgeschieden werden. Man fügt zu dem heifsen Reagens die heifse salzsaure Lösung der Base. Die Wismuthjodidverbindung, $3(CH_3NH_3J), 2BiJ_3$, fällt in rothen, sechsseitigen Blättchen aus. Durch Kochen mit Alkalilauge erhält man die freie Basis daraus. Nefsler's Reagens giebt mit Di- und Trimethylamin einen weifsen, in Wasser löslichen Niederschlag. Mit Monomethylamin dagegen entsteht ein blafsgelber, in Wasser, Kalilauge und verdünnten Säuren unlöslicher Niederschlag von der Zusammensetzung $Hg[N_2(CH_3)_2(HgJ)_3]_2 + 2H_2O$. Mit Jod-Jodkaliumlösung reagirt Methylaminsalz gar nicht, Dimethylaminsalz schwach, Trimethylaminsalz stark. Das *Trimethylaminhydrochlorid*, $(CH_3)_3NHCl$, krystallisirt in farblosen, harten, sehr hygroskopischen Prismen, welche bei 271 bis 275° schmelzen und alsbald sieden. *Trimethylamindijodür*, $(CH_3)_3NJ_2$, entsteht beim Eingiefsen von Jod-Jodkaliumlösung in Trimethylaminlösung als gelber Niederschlag, der bei 66° schmilzt und sich beim Aufbewahren bald zersetzt. Wenn man ihn mit Wasser oder Alkohol erhitzt, so verschwindet er plötzlich, und aus der eingedampften Lösung krystallisirt *Trimethylaminhydrojodid*, $(CH_3)_3NHJ$, in weifsen, nicht zerfliefslichen Tafeln vom Schmelzpunkt 260°. Aus Trimethylaminsalz und Jod-Jodkaliumlösung erhält man *Trimethylaminhydrojodidtetrajodid*, $(CH_3)_3NHJ . J_4$, bläulichgrüne, glänzende Krystallblättchen, welche bei 65° schmelzen. *Pikrinsaures Trimethylamin*,

$(CH_3)_3N$, $C_6H_3N_3O_7$, krystallisirt in kleinen, blafsgelben Prismen, schmilzt bei 216° und löst sich schwer in Wasser (1,3 Proc.).

N. J. Gwozdarew. Ueber Aethylendiaminverbindungen des Palladiums [1]). — Beim Einwirken von überschüssigem Aethylendiamin auf eine Lösung von Palladiumchlorür, $PdCl_2$, oder von $PdCl_4(NH_4)_2$ entsteht eine farblose, leicht lösliche Verbindung, $PdCl_2 . 2(C_2H_4 . N_2H_4)$, die unter dem Einflusse von Chlorwasserstoff in Wasser schwer lösliche, gelbe Nadeln des Körpers $PdCl_2 . C_2H_4 . N_2H_4$ bildet. Der letztere addirt im Ueberschufs angewendeten Chlorwasserstoff und man erhält rothbraune Blättchen des *Aethylendiammonium-Chlorpalladids*, $PdCl_4(C_2H_4 . N_2H_6)$. Beim Lösen in Wasser zersetzt sich dieses unter Abspaltung von 2 HCl und man erhält wieder die gelbe Verbindung $PdCl_2 . C_2H_4 . N_2H_4$. Es liegt hier der interessante Fall eines von der Menge des vorhandenen Chlorwasserstoffs abhängigen labilen Gleichgewichtes vor.

Arthur Lachman. Ueber die Existenz des Pentaäthylstickstoffs [2]). — Verfasser versuchte vergebens, Stickstoffpentaäthyl aus Tetraäthylammoniumjodid und Zinkäthyl darzustellen. Bei der Einwirkung von Zinkäthyl auf Triäthylamindibromid entsteht gleichfalls kein Stickstoffpentaäthyl, sondern Triäthylamin nach der Gleichung: $(C_2H_5)_3NBr_2 + Zn(C_2H_5)_2 = (C_2H_5)_3N + C_2H_5Br + BrZnC_2H_5$. Aus Phenyljodidchlorid, $C_6H_5JCl_2$, und Zinkäthyl entsteht nicht das Chlorid einer semialiphatischen Jodoniumbase, $(C_2H_5)(C_6H_5):J.Cl$, sondern Phenyljodid, Aethylchlorid, Zinkchlorid und Zinkoxychlorid.

R. Stoermer und Victor von Lepel. Ueber einige gemischte aliphatische secundäre Amine [3]). — Dieselben wurden theils nach Baeyer und Caro [4]) dargestellt durch Spaltung von Nitrosodialkylanilin mit Alkalilauge in Chinonoxim und dialkylirtes Amin, theils nach O. Fischer [5]) durch Reduction des Condensationsproductes zwischen einem Aldehyd und einem primären Amin. Zur Gewinnung von Methylpropylamin wurde Methylpropylanilin [6]) in concentrirter salzsaurer Lösung unter Kühlung mit der concentrirten Lösung der berechneten Menge Natriumnitrit versetzt. Das ausgeschiedene *chlorwasserstoffsaure Nitrosomethylpropylanilin*, $(CH_3)(C_3H_7)NC_6H_4(NO)$, HCl, bildet nach der Reinigung braungrüne Blättchen vom Schmelzpunkt 105°; es ist sehr hygroskopisch, leicht löslich in Wasser und Alkohol, durch Aether fällbar. Beim Kochen

---

[1]) Chemikerzeit. 20, 327. — [2]) Chem. Centr. 67, II, 24—25 (Auszug). — [3]) Ber. 29, 2110—2121. — [4]) JB. f. 1874, 731; f. 1884, 967. — [5]) JB. f. 1887, 925; f. 1888, 1124. — [6]) JB. f. 1886, 820.

dieses Salzes mit Natronlauge destillirt Methylpropylamin über, das man in concentrirter Salzsäure auffängt. Das gereinigte *Methylpropylamin*, $NH(CH_3)(C_3H_7)$, ist eine farblose Flüssigkeit von stark ammoniakalischem, fischartigem Geruch, dem spec. Gewicht 0,7204 bei 17° und dem Siedepunkt 62 bis 64°. Es brennt mit leuchtender Flamme. Beim Einleiten von Chlorwasserstoff in die ätherische Lösung der Base fällt das *Hydrochlorid* in weifsen zerfliefslichen Schuppen aus. Das *Platindoppelsalz*, $(C_4H_{11}N.HCl)_2PtCl_4$, krystallisirt in gelben oder rothen Nadeln, schmilzt unter Zersetzung bei 200° und löst sich leicht in Wasser, schwer in heifsem Alkohol. Das *Golddoppelsalz*, $C_4H_{11}N.HCl.AuCl_3$, krystallisirt in langen, gelben Nadeln und zersetzt sich leicht. *Methylpropylharnstoff*, $NH_2.CO.NH(CH_3)(C_3H_7)$, krystallisirt in farblosen Schuppen, schmilzt bei 95°, löst sich leicht in Wasser, Alkohol, heifsem Benzol und Chloroform, schwer in Aether und Ligroin. *Methylpropylphenylharnstoff*, $(C_6H_5)NH.CO.N(CH_3)(C_3H_7)$, aus dem Amin mit Phenylcyanat bereitet, krystallisirt aus verdünntem, heifsem Alkohol in feinen, weifsen Nadeln, die bei 89° schmelzen, sich nicht in Wasser, leicht in Alkohol, sehr leicht in Aether auflösen. *Methylpropylphenylsulfoharnstoff*, aus der Base und Phenylsenföl, konnte nur als gelbgefärbtes, dickes Oel erhalten werden; desgleichen das *methylpropyldithiocarbaminsaure Methylpropylamin*. Das *Methylpropylnitrosamin*, $(CH_3)(C_3H_7)N(NO)$, ist eine intensiv gelbe Flüssigkeit von eigenartigem, an Campher erinnerndem Geruch und dem Siedepunkt 175 bis 176°. — Wenn man Isobutylaldehyd auf Methylamin in 33 proc. Lösung unter Kühlung einwirken läfst, so entsteht *Methylisobutylidenamin*, $CH_3-N=CH-C_3H_7$. Die Base läfst sich durch Alkali abscheiden und siedet unzersetzt bei 65 bis 70°. Wenn nicht gut gekühlt oder auf dem Wasserbade erwärmt wird, so bildet sich noch ein bei etwa 200° siedendes, vielleicht polymeres Product. Die zuerst entstandene Base löst sich klar in kaltem Wasser, scheidet sich aber bei 39° fast vollständig ab. Beide Basen werden durch verdünnte Säuren leicht wieder in ihre Componenten zerlegt. Bei der Reduction mit Natrium in alkoholischer Lösung geben sie das nämliche Product, nämlich *Methylisobutylamin*, $NH(CH_3)(C_4H_9)$. Dieses ist eine farblose Flüssigkeit vom spec. Gewicht 0,7222 bei 18° und dem Siedepunkt 76 bis 78°. Das *Hydrochlorid*, $C_5H_{13}N.HCl$, krystallisirt in weifsen Blättchen, schmilzt bei 177 bis 179°, löst sich in Wasser, Chloroform, heifsem Benzol und Alkohol, nicht in Aether. Das *Platindoppelsalz*, $(C_5H_{13}N.HCl)_2PtCl_4$, bildet rothe Prismen oder feine, gelbe Nädelchen, schmilzt bei 192°, löst sich sehr leicht in Wasser,

schwerer in heifsem Alkohol, nicht in Aether. Der *Methylisobutylharnstoff*, NH_2–CO–N(CH_3)(C_4H_9), krystallisirt in perlmutterglänzenden Schuppen vom Schmelzpunkt 145 bis 146°, löst sich leicht in Wasser, Alkohol und heifsem Benzol, schwerer in Aether und Ligroin. *Methylisobutylphenylharnstoff*, C_6H_5NH.CO.N(CH_3)(C_4H_9), wird aus verdünntem Alkohol in feinen, weifsen Nadeln erhalten, die bei 124 bis 125° schmelzen, sich in Aether, Alkohol und Benzol, jedoch nicht in Wasser lösen. Der *Methylisobutylphenylsulfoharnstoff*, C_6H_5NH.CS.N(CH_3)(C_4H_9), bildet weifse Blättchen und schmilzt bei 92°. Das *methylisobutyldithiocarbaminsaure Methylisobutylamin*, (CH_3)(C_4H_9)N.CS.SNH_2(CH_3)(C_4H_9), krystallisirt in gelblichen Nadeln, die bei 52° schmelzen und sich in allen gebräuchlichen Lösungsmitteln sehr leicht lösen. Das *Nitrosomethylisobutylamin*, NO.N(CH_3)(C_4H_9), ist eine unangenehm riechende, intensiv gelbe, in Wasser etwas lösliche Flüssigkeit vom Siedepunkt 186 bis 188°. Die *Benzoylverbindung*, C_6H_5CO.N(CH_3)(C_4H_9), ist ein fast farbloses Oel von aromatischem Geruch und dem Siedepunkt 290 bis 292°. — Das Condensationsproduct von Methylaldehyd mit Isoamylamin löst sich schon in Wasser von gewöhnlicher Temperatur nicht mehr. Bei der Reduction giebt es *Methylisoamylamin*, NH(CH_3)(C_5H_{11}), eine Flüssigkeit von höchst unangenehmem ammoniakalisch-fischigem Geruch, dem spec. Gewicht 0,7390 bei 22° und dem Siedepunkt 108°. Das *chlorwasserstoffsaure Salz*, C_6H_{15}N.HCl, schmilzt bei 177° und ist in reinem Zustande nicht mehr hygroskopisch. Das *Platindoppelsalz*, (C_6H_{15}N.HCl)$_2$.PtCl_4, schmilzt bei 196° und wird aus alkoholischer Lösung durch Aether in gelben Nädelchen gefällt. Das *Golddoppelsalz* ist ölig und leicht zersetzlich. Der *Methylisoamylharnstoff*, NH_2.CO.N(CH_3)(C_5H_{11}), bildet feine, flimmernde Schuppen und schmilzt bei 122°. *Methylisoamylphenylharnstoff*, C_6H_5NH.CO.N(CH_3)(C_5H_{11}), krystallisirt aus verdünntem Alkohol in weifsen, bei 100° schmelzenden Nadeln. *Methylisoamylphenylsulfoharnstoff*, C_6H_5NH.CS.N(CH_3)(C_5H_{11}), schmilzt bei 43°. Das *dithiocarbaminsaure Salz* wurde nur als gelbes Oel erhalten. Das *Nitrosamin*, NO.N(CH_3)(C_5H_{11}), ist ein bei 206° siedendes gelbes Oel. Die *Benzoylverbindung*, C_6H_5CO.N(CH_3)(C_5H_{11}), siedet unzersetzt bei 296 bis 298°. — Die Darstellung von Hydrazinen aus den Nitrosaminen nach E. Fischer[1]) scheiterte daran, dafs die Hydrazinharnstoffe sich von den Aminharnstoffen wegen übereinstimmender Löslichkeit nicht trennen liefsen. Der in kleiner Menge rein

[1]) Ann. Chem. **199**, 308.

erhaltene *Methylisobutylhydrazinharnstoff*, $NH_2.CO.NH.N(CH_3)(C_4H_9)$, krystallisirt in weifsen Nadeln, schmilzt bei 99° und löst sich leichter in Ligroin, schwerer in Wasser als der Aminharnstoff.

J. L. Beeson. Vorkommen von Aminen in dem Saft des Zuckerrohrs [1]). — Amine hat man im Zuckerrübensaft angetroffen, jedoch im Saft des Zuckerrohres noch nicht beobachtet. Als Verfasser den mit Kalkwasser aus Zuckerrohrsaft gefällten Niederschlag bei 110° trocknete, trat deutlicher Fischgeruch auf. Bei Verarbeitung von 300 g des trockenen Kalkniederschlages erhielt Verfasser eine deutliche Menge von Aminen, deren Natur er jedoch nicht feststellen konnte.

M. Delépine [2]) berichtete über die Wirkung von Schwefelkohlenstoff auf Trimethyltrimethylentriamin. — *Dimethylformocarbothialdin*, $C_5H_{10}N_2S$ oder $CS_2(CH_2{=}NCH_3)_2$, durch Vermischen von Schwefelkohlenstoff mit Trimethyltrimethylentriamin, langsames Abdampfen des Reactionsproductes im Wasserbade, Erkalten der erhaltenen Flüssigkeit und Umkrystallisation des Productes aus Alkohol erhalten, bildet feine, weifse, bei 96° schmelzende, zu Büscheln vereinigte Nadeln, und ist mit dem gewöhnlichen Carbothialdin, $CS_2.N_2C_4H_{10}$, isomer. Es zeigt die Eigenschaften der Carbothialdine und liefert mit Salzsäure in der Wärme Schwefelkohlenstoff und Formaldehyd; nach Abdampfen der Lösung bleibt ein deliquescentes Chlorhydrat zurück, welches ein bei 203 bis 205° schmelzendes Pikrat liefert, vielleicht unreines Methylaminpikrat. Durch Lösen des Dimethylformocarbothialdins in absolutem Alkohol, Versetzen mit Jodmethyl und gelindes Erwärmen erhält man nach dem Erkalten weifse Krystalle des *Jodhydrats*, $C_4H_{10}NS_2J$, welche aus absolutem Alkohol umkrystallisirt werden; aus dieser Verbindung machen Alkalihydroxyde die *Base* $C_4H_9NS_2$ frei, welche ein nach Kohl riechendes Oel bildet. Das Jodhydrat ist in Wasser sehr löslich, in kaltem Weingeist wenig löslich, in heifsem viel löslicher und schmilzt bis 142°. Aufser dem Jodhydrat entsteht bei der Reaction Methylaminjodhydrat und der Aether $CH_2(OC_2H_5)_2$. — Die erwähnte ölige *Base* ist *Dimethylmethylimidodithiocarbonat*, $CH_3N{=}C(SCH_3)_2$, und ist leicht löslich in heifsem Wasser, sehr löslich in den organischen Lösungsmitteln, siedet bei 192° und scheint gegen Erhitzen sehr widerstandsfähig; sie bildet ein *Chloroplatinat*, $(C_4H_9NS_2.HCl)_2PtCl_4$, und ein bei 153 bis 154° schmelzendes *Chloromercurat*. Schliefslich wird die Constitution der Carbothialdine besprochen.

---

[1]) Chem. Centr. 67, II, 661, (Auszug). — [2]) Bull. soc. chim. 15, 891.

S. Gabriel und Carl Freiherr von Hirsch. Ueber Isoallylamin (1 Aminopropylen)[1]. — Diese von Ph. Hirsch[2]) früher nur in verdünnter Lösung und als Jodwismuthdoppelsalz erhaltene Verbindung wurde in reinem Zustande dargestellt. Zur Gewinnung des dazu nöthigen β-Brompropylamins werden 100 g Allylamin unter starker Kühlung mit 20 ccm Wasser und sehr allmählich mit 180 ccm Bromwasserstoffsäure vom spec. Gewicht 1,49 versetzt, die Lösung bei 0° mit Bromwasserstoff gesättigt, dann $1^1/_2$ Stunden lang im Rohr auf 100° erhitzt und schliefslich auf dem Wasserbade eingedampft, wobei etwa 380 g rohes β-Brompropylaminbromhydrat zurückbleiben. Bei der Destillation mit Kalilauge lieferte dieses Salz ein Oel, woraus sich nach dem Entwässern mit Aetzkali und Natrium durch gebrochene Destillation *Isoallylamin* und ein *Polymeres* desselben isoliren liefsen. Das Isoallylamin, $CH_3-CH=CH.NH_2$, ist ein leicht bewegliches, farbloses Oel, das an der Luft raucht und stark aminartig riecht. Es hat bei 16° das spec. Gewicht 0,812 und siedet unter 751 mm Druck bei 66 bis 67°. Mit Wasser mischt es sich unter Erwärmung. Von dem Allylamin unterscheidet es sich aufser durch den Siedepunkt durch die Unfähigkeit, in saurer Lösung Bromwasser zu entfärben. Nur in reinem Zustande ist es haltbar; in wässriger oder salzsaurer Lösung zersetzt es sich bald. Es ist giftig. Die Giftwirkung, von Ehrlich an frisch bereiteter, mit Salzsäure neutralisirter Lösung untersucht, erstreckt sich vorzugsweise auf den Papillartheil der Nieren. Dieselbe Eigenthümlichkeit zeigt nur noch das Vinylamin. Von Salzen des Isoallylamins konnte aufser der früher beschriebenen Jodwismuthverbindung nur noch das *Chlorplatinat*, $(C_3H_7N)_2H_2PtCl_6$, als orangerothes Krystallpulver isolirt werden. Mit Schwefelkohlenstoff vereinigt es sich unter geeigneten Verhältnissen zu ***β-Methyl-μ-mercaptothiazolin***[3], $\overline{CH_2-CH(CH_3)-S-C(SH)=N}$, das aus kochendem Wasser in farblosen Blättern vom Schmelzpunkt 95 bis 97° krystallisirt. Wenn das Isoallylamin mit überschüssiger Bromwasserstoffsäure eingedampft wird, so bleibt β-Brompropylaminbromhydrat zurück. Mit Chlorwasserstoffsäure entstehen zerfliefsliche Krystalle von *β-Chlorpropylaminchlorhydrat*; das ziemlich leicht lösliche *Pikrat*, $C_3H_6Cl.NH_2$, $C_6H_3N_3O_7$, krystallisirt in gelben Rhomben vom Schmelzpunkt 158°. Das ***β-Jodpropylaminjodhydrat*** ist ein krystallinisches Pulver; das entsprechende ***Pikrat***, $C_3H_6J.NH_2$, $C_6H_3N_3O_7$, bildet gelbe rhombische Nadeln und schmilzt bei 150°. Eine mit schwefliger Säure gesättigte Lösung von

[1]) Ber. 29, 2747—2751. — [2]) JB. f. 1890, 927. — [3]) JB. f. 1890, 927.

Isoallylamin hinterläſst beim Eindampfen eine strahlig krystallinische Masse von *β-Methyltaurin*, $CH_3-CH(SO_3H)-CH_2NH_2$. — Die in geringer Menge neben Isoallylamin gebildete polymere Verbindung hat nach der Dampfdichtebestimmung die Formel $(C_3H_7N)_2$. Sie siedet bei 143 bis 145° und giebt die Isonitrilreaction.

H. van Erp. Ueber die Wirkung von schmelzendem Kali auf Methylnitramin und Dimethylnitramin [1]). — Dimethylnitramin wird beim Erhitzen mit Kalihydrat auf 180 bis 200° in Monomethylnitramin, Formaldehyd und salpetrige Säure gespalten, während Monomethylamin bei gleicher Behandlung ein Gewicht von fast gleichen Volumina Wasserstoff und Ammoniak, Ameisensäure und eine stickstoffhaltige Säure liefert. Diese Beobachtungen stehen in Uebereinstimmung mit bereits früher vom Verfasser [2]) gemachten Erfahrungen und in directem Widerspruch zu der Angabe von Thiele und Lachmann [3]), wonach Nitramine vom Typus RHN $.NO_2$ und $R_2N.NO_2$ bei hoher Temperatur durch Kali in Amine und Salpetersäure gespalten werden.

A. P. N. Franchimont und H. van Erp: Ueber die Einwirkung von Alkalien auf neutrale aliphatische Nitramine [4]). — Bei der genannten Reaction hatte H. van Erp [5]) das Auftreten von salpetriger Säure bemerkt. Diese Thatsache wurde durch verschiedene Beispiele bestätigt und auf verschiedene Weise zu erklären versucht [6]). Die Beobachtung, daſs einige Nitramine bereits in der Kälte mit Barytwasser salpetrige Säure entstehen lassen, andere nicht, war Veranlassung, zunächst einige Harnstoffderivate auf ihr Verhalten zu prüfen. *Nitrohydantoïn*, $CH_2.N.NO_2$ | $>CO$, $CO.NH$, dessen *Methylderivat*, sowie der *Nitro-α-lactylharnstoff*, $CH_3.CH.N.NO_2$ | $>CO$, $CO.NH$, liefern mit Barytwasser schon in der Kälte salpetrige Säure, während dies beim *Nitroacetonylharnstoff*, $(CH_3)_2C.N.NO_2$ | $>CO$, $CO.NH$, selbst beim Kochen mit Barytwasser, nicht der Fall ist. Es scheint also zur Entstehung von salpetriger Säure nothwendig zu sein, daſs das an den Stickstoff der Nitramingruppe

[1]) Ber. 29, 474—476. — [2]) Rec. trav. chim. Pays-Bas 13, 328; 14, 48, 237, 247, 328. — [3]) Ann. Chem. 288, 269 und 270. — [4]) Rec. trav. chim. Pays-Bas 15, 165—173. — [5]) Daselbst 14, 49. — [6]) Daselbst S. 235.

gebundene Kohlenstoffatom mit Wasserstoff in directer Bindung steht, zugleich aber auch an die Gruppe CO gebunden ist, da wohl das *Nitraminacetamid*, $\begin{array}{l} CH_2.NH.NO_2 \\ | \\ CO.NH_2 \end{array}$, nicht aber der *Aethylendinitroharnstoff*, $\begin{array}{l} CH_2.N.NO_2 \\ | \qquad > CO \\ CH_2.N.NO_2 \end{array}$, und das *Dinitroglycoluril* salpetrige Säure abspalten. — Wenn die neutralen Nitramine beim Kochen mit Alkalilauge in analoger Weise zersetzt werden, so müfste sich neben der salpetrigen Säure ein Imin bilden und dieses, da man die Bildung eines primären Amins und eines Aldehyds (oder der entsprechenden Säure) nachweisen kann, unter dem Einflufs des Alkalis in die genannten Producte zerfallen. Dafs Imine ein derartiges Verhalten zeigen, wurde am *Butylmethylenimin*, $C_4H_9N:CH_2$, nachgewiesen. Dasselbe wurde dargestellt aus normalem Butylamin und Formaldehyd, welche ein öliges, selbst unter 11 mm Druck nicht unzersetzt destillirendes Product geben, das wahrscheinlich der *Butylaminomethylalkohol*, $C_4H_9NH.CH_2.OH$, ist. Dieser geht nach längerer Berührung mit festem Kalihydrat in Butylmethylenimin über, welches ein dickflüssiges Oel von schwachem aminartigem Geruch darstellt, das spec. Gewicht 0,8772 bei 15° besitzt und unter 10 bis 12 mm Druck bei 146 bis 149° übergeht. Es ist kaum in Wasser löslich und mit Wasserdämpfen flüchtig. Es löst sich in der Kälte ohne Zersetzung in concentrirter Schwefelsäure und entwickelt mit Nitrosylschwefelsäure keine Spur eines Gases, giebt mit Sublimat einen weifsen Niederschlag und etwas Quecksilber, mit Silbernitrat einen gelben Niederschlag, der sich sofort bräunt und alsdann einen Silberspiegel absetzt. Aus Eisenchlorid und Kupfersulfatlösungen fällt es die Hydroxyde, wobei nach kurzer Zeit der Geruch nach Formaldehyd auftritt. Es reducirt selbst in der Wärme kaum die Fehling'sche Lösung. Bei der Reduction mit Natrium in alkoholischer Lösung entsteht daraus primäres Butylamin und ein secundäres Amin, das wahrscheinlich Butylmethylamin ist. Mit Kalihydrat im Rohr erhitzt, gab es, wie erwartet, Ameisensäure (entstanden aus dem Formaldehyd) und Butylamin.

G. Münch. Ueber Amidoxylisobuttersäure[1]). — Wie von Miller und Plöchl gefunden haben, verbinden sich die symmetrischen Oxime mit Blausäure zu Amidoxylnitrilen[2]). Verfasser hat

---

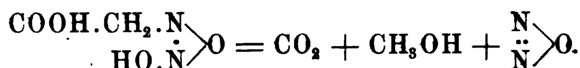
[1]) Ber. 29, 62—65. — [2]) Ber. 26, 1545.

20 g Acetoxim mit 7,5 g absoluter Blausäure, ohne Anwendung eines Verdünnungsmittels, versetzt und längere Zeit stehen gelassen. Die ausgeschiedenen Krystalle wurden mit Petroleumäther von unverändertem Oxim befreit und mit Aether gewaschen. Das so erhaltene Nitril bildet monokline Tafeln, die bei 98,5° schmelzen und sich leicht zersetzen. Von concentrirter Salzsäure und Schwefelsäure wird das Nitril in Amidoxylisobuttersäureamid, $(CH_3)_2C(NHOH).CONH_2$, übergeführt. Das aus Alkohol krystallisirte Product schmilzt bei 114° unter Zersetzung und krystallisirt aus Wasser in gut ausgebildeten Tafeln. Wird die Lösung in concentrirter Schwefelsäure mit Wasser verdünnt und auf 80 bis 85° erwärmt, die Schwefelsäure mit Ammoniak neutralisirt und die Lösung eingedampft, so kann mit Alkohol die Amidoxylisobuttersäure, $(CH_3)_2C(NHOH).CO_2H$, ausgezogen werden. Sie schmilzt bei 168°, ist leicht löslich in Wasser, schwer löslich in Aether und reducirt ammoniakalische Silberlösung in der Kälte.

A. Hantzsch und W. N. Metcalf. Ueber Nitraminessigsäure [1]). — Zur Darstellung der Nitraminessigsäure wurde vom Glycocolläther ausgegangen, der nach Curtius aus Chloressigsäure und Ammoniak dargestellt wurde. Dessen salzsaures Salz wurde dann mit Chlorkohlensäureäther und calcinirter Soda in den Urethanessigäther, $COOC_2H_5.CH_2.NH.COOC_2H_5$, übergeführt. Beim Mischen der Ingredienzien tritt heftige Reaction unter Wärmeentwicklung ein. Der Ester ist sehr hygroskopisch; er bildet Prismen vom Schmelzpunkt 24,5 bis 27° und Siedepunkt 145 bis 146° bei 22 mm. Durch Eindampfen mit Salzsäure wird er verseift zur freien Säure vom Schmelzpunkt 67 bis 69°. Durch Sättigung der ätherischen Lösung des Esters mit Stickstofftetroxyd entsteht der Nitrosourethanessigester, gelbes Oel, das in allen organischen Lösungsmitteln löslich, durch Salzsäure den Urethanessigester regenerirt. Der Urethanessigester liefert beim Behandeln mit 100proc. Salpetersäure ein Oel, zweifellos den Nitroester, der in ätherischer Lösung durch trocknes Ammoniak in den Nitraminessigester, $COOC_2H_5CH_2.N_2O_2H$, übergeführt wurde, der als Ammonsalz erhalten wird. Er schmilzt bei 24 bis 25°, ist ziemlich hygroskopisch, löslich in organischen Lösungsmitteln, zersetzt Carbonate und bildet leicht lösliche Salze. Das Ammoniumsalz schmilzt bei 60° unter Zersetzung. Die freie Nitraminessigsäure, $COOH.CH_2.N_2O_2H$, erhält man durch Verseifen mit Alkalien oder Säuren, am besten, indem man das Ammonsalz aus der

[1]) Ber. 29, 1680—1685.

vorhergehenden Darstellung mit methylalkoholischem Kali verseift. Die Säure bildet Nadeln vom Schmelzpunkt 103 bis 104°; sie ist zweibasisch. Ihre Salze sind wenig beständig und explodiren z. B. beim Erwärmen. Bei 125° zerfällt die Säure in Kohlensäure, Stickoxydul und Methylalkohol gemäfs dem Schema:



T. Klobb. Ueber Valerylcyanessigester [1]). — Wenn Valerylchlorid auf Natriumcyanessigester einwirkt, entsteht Valerylcyanessigester, $C_4H_9.CO.CH(CN)(CO_2C_2H_5)$, der durch Abkühlen auf — 30° von ölförmigen Beimengungen getrennt werden kann. Der Ester hat so stark saure Eigenschaften, dafs er unter Wasserstoffentwicklung Metalle, wie Eisen, Zink, Magnesium und Kupfer, aufnimmt. Bei längerem Kochen mit Wasser giebt er einen krystallinischen Körper, $C_{14}H_{20}N_2O$, welcher wahrscheinlich aus 2 Mol. des Nitrils, $C_4H_9.CO.CH_2.CN$, durch Abgabe von 1 Mol. Wasser entstanden ist.

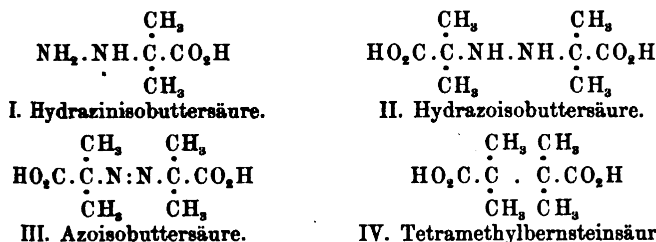
A. Haller. Einwirkung von Phenylhydrazin auf Ester cyansubstituirter Säuren [2]). — Verfasser hat früher gefunden, dafs die Acylcyanessigester sich mit 2 Mol. Phenylhydrazin verbinden und angenommen, dafs die Addition darauf beruht, dafs die genannten Ester nach der tautomeren Form $C_nH_{2n}=C(OH).CH<\genfrac{}{}{0pt}{}{CN}{CO_2R}$ reagiren. Es hat sich nun gezeigt, dafs die Benzoylcyanessigester und Cyanmalonsäureester sich ähnlich verhalten, wodurch obiger Versuch, die Constitution der Verbindungen zu erklären, hinfällig wird. Die Verbindung $C_6H_5.CO.CH(CN).CO_2CH_3 + 2N_2H_3.C_6H_5$ bildet bei 96 bis 98° schmelzende Nadeln, die entsprechende Aethylverbindung schmilzt bei 80° und das aus Cyanmalonsäureester erhaltene Additionsproduct, $CH(CN)(CO_2C_2H_5)_2 + 2N_2H_3.C_6H_5$, bei 127°.

Wilhelm Traube und E. Hoffa. Ueber die Hydrazinoessigsäure [3]). — Diese Säure, $NH_2.NH.CH_2.CO_2H$, entsteht, wenn eine Lösung von Isonitrosoaminessigsäure mit Natriumamalgam bei 0° behandelt wird. Sie läfst sich nicht, wie ihre Homologen, aus der Lösung mit Benzaldehyd isoliren, wohl gelingt aber dies mit Salicylaldehyd. Die entstandene krystallinische *Oxybenzalverbindung*, $C_6H_4(OH)CH:N.NH.CH_2.CO_2H$, wird aus Benzol

[1]) Bull. soc. chim. [3] 15, 133. — [2]) Daselbst, S. 131. — [3]) Ber. 29, 2729—2730.

umkrystallisirt und kann in zwei, vermuthlich raumisomeren, Modificationen erhalten werden, die eine bei 78°, die andere bei 105° schmelzend. Durch Abspaltung des Salicylaldehyds wird die freie Hydrazinoessigsäure erhalten. Sie bildet Krystalle, die bei 145° schmelzen, in Wasser leicht löslich sind und Fehling's Lösung reduciren.

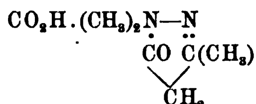
Johannes Thiele und Karl Heuser. Ueber Hydrazinderivate der Isobuttersäure [1]). — Die Abhandlung zerfällt in vier Theile, in welchen die Derivate der nachstehenden Säuren beschrieben werden:



I. Die rohe, aus Nitroharnstoff erhaltene Acetonverbindung des Semicarbazids [2]) wird durch Digestion mit starker Blausäure in Carbonamidhydrazo-i-butyronitril, $(CH_3)_2C.(CN).N_2H_2.CONH_2$, umgewandelt und durch zweitägiges Stehenlassen mit concentrirter Salzsäure und darauf folgende Behandlung mit Benzaldehyd in *Benzalhydrazin-i-buttersäure*, $C_7H_6:N.NH.C(CH_3)_2CO_2H$, übergeführt. Diese bildet aus Alkohol weifse Nadeln vom Schmelzpunkt 144 bis 145° und giebt ein schwer lösliches Silbersalz, das sich rasch schwärzt. Die durch Lösen in Ammoniak und Fällen mit Essigsäure gereinigte Benzaldehydverbindung wird in Wasser suspendirt und durch einen Dampfstrom, der den Benzaldehyd übertreibt, zersetzt. Die filtrirte Lösung hinterläfst beim Eindampfen die *Hydrazin-i-buttersäure*, deren heifse, wässrige Lösung, in Alkohol gegossen, rein weifse, feine Schuppen ausscheidet, die bei 237° unter Zersetzung schmelzen. Die Säure riecht eigenthümlich süfslich, reducirt ammoniakalische Silber- und Fehling'sche Lösung, bildet mit Basen keine Salze. Mit Mineralsäuren dagegen entstehen gut krystallisirte Salze von stark saurer Reaction. Das *Hydrochlorid* bildet leicht lösliche, zu Rosetten vereinigte Nadeln vom Schmelzpunkt 156 bis 157°. Das *Sulfat* schmilzt bei 189° unter Zersetzung, leicht lösliche, zu Rosetten vereinigte Nadeln. Das *Nitrat* bildet glänzende Blättchen, die bei

[1]) Ann. Chem. 290, 1—43. — [2]) Daselbst 288, 311.

146° schmelzen. Die Hydrazin-i-buttersäure zerfällt bei längerem Kochen mit Säuren unter Bildung von Hydrazinsalz. Durch Oxydation mit Bromwasser verliert die Säure ihren Stickstoffgehalt quantitativ, fast quantitativ mit Eisenchlorid. Daneben tritt Kohlensäure und im ersten Fall gebromtes Aceton auf. *Hydrazinisobuttersäureäthylester*, $H_2NNHC(CH_3)_2CO_2C_2H_5$, siedet bei 93 bis 95° unter 13 mm Druck und bildet ein äufserst zerfliefsliches Hydrochlorid. — Das Pyrazolon der Säure *(Methylpyrazolonisobuttersäure)*,



wird mittelst Acetessigesters erhalten, bildet aus heifsem Wasser gelblich gefärbte Nadeln vom Schmelzpunkt 263°. Seine Lösung giebt mit Eisenchlorid eine rothe Färbung. II. Während die Benzalhydrazinisobuttersäure Blausäure nicht addirt, lagert die Acetonverbindung dieselbe glatt an, indem sich das *Mononitril* der *Hydrazidisobuttersäure*, $CO_2H.C(CH_3)_2.NH.NH.C(CH_3)_2CN$, bildet. Diese Verbindung scheidet sich aus, wenn man je 1 Mol. Hydrazinisobuttersäure und Cyankalium in concentrirter wässriger Lösung mit 1 Mol. Aceton schüttelt und die röthlich gewordene Lösung nach eintägigem Stehen mit der berechneten Menge Salzsäure versetzt. Aus ätherischer Lösung wird der Körper durch Ligroin in weifsen Flocken vom Schmelzpunkt 100° gefällt, es reducirt Silber- und Fehling'sche Lösung. Das entsprechende *Dinitril*, $[NH.C(CH_3)_2.CN]_2$, entsteht, wenn 1 Mol. Hydrazinsulfat und 2 Mol. Cyankalium in wenig Wasser mit 2 Mol. Aceton kräftig geschüttelt und durchgerührt werden. Nach eingetretener Selbsterwärmung setzt die Flüssigkeit beim Erkalten weifse Blättchen des reinen Dinitrils ab, welches aus Aether in dicken, grofsen, glasglänzenden Tafeln krystallisirt, die bei 92 bis 93° schmelzen. Es liefert ein unbeständiges Hydrochlorid und ein *Dinitrosoderivat*, welches gelbe, harte, bei 43 bis 44° schmelzende Krystalle bildet. Diese entwickeln bei gewöhnlicher Temperatur langsam, bei 50 bis 70° lebhaft Stickoxyd und hinterlassen das farblose Azoisobutyronitril. Die *Hydrazoisobuttersäure* entsteht sowohl aus ihrem Mono- wie Dinitril, wenn diese durch 24stündiges Stehenlassen mit concentrirter Salzsäure in der Kälte zunächst in die Amide verwandelt und dann nach Wasserzusatz gekocht werden. Die aus dem beim Verdampfen des zurückbleibenden Hydrochlorids vorsichtig mit Ammoniak abgeschiedene Säure krystallisirt aus heifsem Wasser in glasglänzenden Prismen, welche

r Salze der Iso-
i 0°. Man kann
rwenden, welches
zunächst umsetzt.
n man ausgehen,
tigt wird [2]), wobei
igesters entsteht,
beim Kochen der
l Essigsäure und
, welche Natrium-
verwendet werden.
entstandene Diazo-
wach saure Flüssig-
yd versetzt, bis sie
Das Condensations-
d wird der Lösung
dessen Verdunsten
t, welches nach dem
. Die *Benzalhydra-*
urch heifses Wasser
e in Wasser suspen-
keit geleitet, bis der
st, so hinterläfst die
ure als krystallinische
Lösung durch abso-
delchen vom Schmelz-
eicht löslich in Wasser,
, sie reducirt Fehling'-
ösung. Ihr *Hydrochlorid,*
pulver, welches bei 155°
giebt mit Acetessigester
roduct, welches beim Ein-
h 1 Mol. Alkohol verliert
hwerer lösliches *Pyrazolon-*
ist in Alkalien und Säuren
Hydrazinobuttersäure, H_2N
her beschriebener Weise aus
n. Beim Schütteln mit Benz-
verbindung gröfstentheils sofort
d durch Ausschütteln mit Aether

28, 1785.

Ester das *Azoisobuttersäureamid*, $C_8H_{16}N_4O_2 . 2 H_2O$, aus verdünntem Alkohol in anscheinend rhombischen, fast ganz farblosen Tafeln vom Schmelzpunkt 94 bis 95°, die im Vacuum unter Verlust ihres Krystallwassergehaltes verwittern. Aus Methylalkohol krystallisirt das Amid wasserfrei in scharf ausgebildeten Tafeln. Aus den Estern erhält man durch methylalkoholisches Kali eine schwach gelbliche krystallinische Fällung von *azoisobuttersaurem Kalium*, $C_8H_{12}O_4N_2K_2 + H_2O$, welches bei 180° erweicht und gegen 250° unter Zerfall schmilzt. Es wird durch Säuren zerlegt nach der Gleichung: $COOK(CH_3)_2CN:NC(CH_3)_2COOK + H_2SO_4 = K_2SO_4 + CO_2 + (CH_3)_2HCN:N(CH_3)_2COOH$; die entstehende Azoverbindung lagert sich sofort um in die Acetonverbindung der Hydrazinisobuttersäure, $(CH_3)_2C:N.NH(CH_3)_2COOH$, welche ihrerseits in die Componenten zerfällt. Beim Schütteln mit Benzaldehyd entsteht die Benzalhydrazinisobuttersäure in vorzüglicher Reinheit, so dafs sich dieser Weg als zweckmäfsigste Methode zur Gewinnung der Hydrazinisobuttersäure empfiehlt. IV. Das *Dinitril* der *Tetramethylbernsteinsäure*, $(CN)(CH_3)_2C.C(CH_3)_2(CN)$, bleibt nach der Stickstoffabspaltung beim Erhitzen des Azonitrils zurück und sublimirt krystallinisch an die Gefäfswandung. Zweckmäfsiger gewinnt man es aus dem Azonitril durch Erwärmen mit Wasser. Es krystallisirt aus Wasser oder verdünntem Alkohol in zolllangen, glänzend silberweifsen Blättern und Prismen vom Schmelzpunkt 169°. Durch Kochen mit 80proc. Schwefelsäure wird es zu *Tetramethylbernsteinsäure* (Schmelzpunkt 193 bis 195°) bezw. deren *Anhydrid* (Schmelzpunkt 147°) verseift. Die Azoester gehen durch Stickstoffabspaltung beim Erwärmen in die entsprechenden Ester der Tetramethylbernsteinsäure über. Der *Aethylester* siedet bei 218 bis 220°. *Tetramethylbernsteinsaures Kalium* entsteht beim Erhitzen von azoisobuttersaurem Kalium auf 100° bis zur Gewichtsconstanz. Die freie Tetramethylbernsteinsäure konnte nicht direct durch Oxydation der Hydrazosäure und darauf folgende Stickstoffabspaltung erhalten werden, da bei der Oxydation mit Bromwasser gleichzeitig Kohlensäure mit dem Stickstoff entweicht.

Wilhelm Traube und G. G. Longinescu. Ueber Hydrazinosäuren [1]). — Bei der Reduction der Isonitraminsäuren durch Natriumamalgam entstehen neben den Diazosäuren auch Hydrazinosäuren, als deren erstes Beispiel in der aliphatischen Reihe die Hydrazinoisobuttersäure von Thiele und Heuser [2]) erhalten worden ist. *Hydrazinopropionsäure (Amidalamin)*, $H_2N.NHCH$

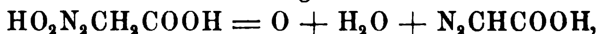
[1]) Ber. 29, 670—675. — [2]) JB. f. 1896, 883.

$(CH_3)COOH$, erhält man durch Reduction der Salze der Isonitraminpropionsäure[1]) mit Natriumamalgam bei 0°. Man kann zu der Operation das leicht darstellbare Bleisalz verwenden, welches sich mit dem Amalgam zu dem Natriumsalz zunächst umsetzt. Auch von dem Natriummethylacetessigester kann man ausgehen, der in alkoholischer Lösung mit Stickoxyd gesättigt wird[2]), wobei das Natriumsalz des Isonitraminmethylacetessigesters entsteht, welcher durch die nöthige Menge Natronhydrat beim Kochen der alkoholischen Lösung in Isonitraminsäure und Essigsäure und Alkohol gespalten wird. Die erhaltene Lösung, welche Natriumacetat enthält, kann direct zur Reduction verwendet werden. Nach beendigter Reduction wird die stets dabei entstandene Diazopropionsäure durch Ansäuern zerstört. Die schwach saure Flüssigkeit wird unter Umschütteln mit Benzaldehyd versetzt, bis sie Fehling'sche Lösung nicht mehr reducirt. Das Condensationsproduct der Hydrazinosäure mit Benzaldehyd wird der Lösung durch Schütteln mit Aether entzogen, nach dessen Verdunsten ein krystallinisch erstarrendes Oel zurückbleibt, welches nach dem Umkrystallisiren aus Benzol bei 106° schmilzt. Die *Benzalhydrazinopropionsäure*, $C_{10}H_{12}N_2O_2$, wird schon durch heifses Wasser in ihre Componenten zersetzt. Wird dieselbe in Wasser suspendirt und ein Dampfstrom durch die Flüssigkeit geleitet, bis der Geruch nach Bittermandelöl verschwunden ist, so hinterläfst die eingedampfte Lösung die freie Hydrazinosäure als krystallinische Masse. Dieselbe wird aus ihrer wässrigen Lösung durch absoluten Alkohol in schneeweifsen, feinen Nädelchen vom Schmelzpunkt 180° ausgeschieden. Die Säure ist leicht löslich in Wasser, unlöslich in Aether und absolutem Alkohol, sie reducirt Fehling'sche Lösung und ammoniakalische Silberlösung. Ihr *Hydrochlorid*, $C_3H_8N_2O_2.HCl$, ist ein farbloses Krystallpulver, welches bei 155° schmilzt. Die Hydrazinopropionsäure giebt mit Acetessigester unter Wasseraustritt ein Condensationsproduct, welches beim Eindampfen seiner wässrigen Lösung noch 1 Mol. Alkohol verliert und unter Ringschliefsung in ein schwerer lösliches *Pyrazolonderivat*, $C_7H_{10}O_3N_2$, übergeht. Dieses ist in Alkalien und Säuren leicht löslich und schmilzt bei 215°. *Hydrazinobuttersäure*, $H_2N.NHCH(C_2H_5)COOH$, wird in vorher beschriebener Weise aus der Isonitraminbuttersäure erhalten. Beim Schütteln mit Benzaldehyd scheidet sich die Benzalverbindung gröfstentheils sofort krystallinisch ab, der Rest wird durch Ausschütteln mit Aether

[1]) Ber. 28, 1793. — [2]) Ber. 28, 1785.

gewonnen. Aus Benzol umkrystallisirt schmilzt die *Benzalverbindung*, $C_{11}H_{14}N_2O_2$, bei 125°. Durch Spaltung mit heifsem Wasser erhält man die Hydrazinsäure in farblosen, bei 208° schmelzenden Krystallen. *Hydrazinovaleriansäure*, $H_2N.NHCH(C_3H_7)COOH$, schmilzt bei 215°, ihr *Condensationsproduct mit Benzaldehyd*, $C_{12}H_{16}N_2O_2$, bei 116°. *Hydrazinobenzylessigsäure*, $H_2N.NHCH(C_7H_7)COOH$, schmilzt bei 196°. Ihre *Benzaldehydverbindung*, $C_{16}H_{16}N_2O_2$, welche bei 153° schmilzt, scheidet sich sofort vollständig aus, wenn man die reducirte und dann angesäuerte Lösung der Isonitraminsäure mit Bittermandelöl versetzt. Dieselbe mufs durch Erwärmen mit verdünnter Schwefelsäure in ihre Componenten zerlegt werden. Die Hydrazinobenzylessigsäure giebt mit Salicylaldehyd eine in Alkohol und Aether leicht lösliche *Verbindung*, $C_{16}H_{16}N_2O_3$, welche bei 134° schmilzt. Der einfachste Vertreter der Körperclasse, die Hydrazinoessigsäure, entsteht zwar zweifellos bei der Reduction der Isonitraminessigsäure, konnte aber bisher nicht isolirt werden. Die Hydrazinosäuren scheinen sich mit Basen nicht verbinden zu können, mit Säuren bilden sie gut krystallisirende Salze. Die Ausbeute bei der Darstellung der Säuren ist nicht sehr gut, man erhält nur ungefähr 5 Proc. der theoretisch möglichen Menge.

Wilhelm Traube. Ueber einen neuen Weg zur Gewinnung aliphatischer Diazoverbindungen [1]. — Die Isonitraminsäuren [2], welche durch Spaltung mittelst Alkalien aus den Stickoxydadditionsproducten des Acetessigesters und seiner Homologen entstehen, liefern durch Einwirkung alkalischer Reductionsmittel, insbesondere des Natriumamalgams, zwei neue Umwandlungsproducte. Einerseits entzieht das Natriumamalgam der stickstoffhaltigen Gruppe ein Atom Sauerstoff, indem gleichzeitig Abspaltung einer Molekel Wasser erfolgt und *Diazosäuren* entstehen:



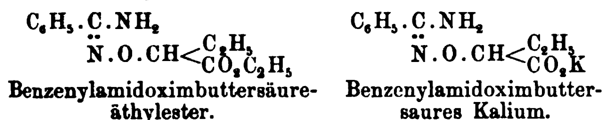
$$HO_2N_2CH_2COOH = O + H_2O + N_2CHCOOH,$$

andererseits entstehen primäre Hydrazinderivate, die *Hydrazinosäuren*. Wird das Natriumsalz der Isonitraminessigsäure in nicht zu verdünnter Lösung mit einem Ueberschufs von Natriumamalgam versetzt und das Ganze bei 0° sich selbst überlassen, so färbt sich die Flüssigkeit nach Verlauf einiger Stunden intensiv gelb und braust auf Zusatz von Säuren unter Stickstoffentwicklung auf. Aus dieser Lösung scheiden sich beim Eindampfen im Vacuum bei 30 bis 40° gelbe Krystalle aus, die am besten dadurch gereinigt werden, dafs man sie in wenig Wasser löst und

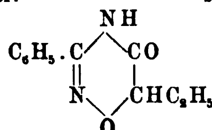
[1] Ber. **29**, 667—670. — [2] Ber. **28**, 1785.

durch Hinzufügen von Alkohol die beigemengten anorganischen Salze ausfällt. Das gelbe Salz scheidet sich aus dem alkoholischen Filtrat auf weiteren Zusatz von absolutem Alkohol und Aether in feinen Nädelchen aus, die einen Stich ins Grüne zeigen. Dasselbe ist das *Natriumsalz* der *Diazoessigsäure*, $C_2N_2O_2HNa$, welches auch aus dem Diazoessigester durch Verseifen mittelst Natronlauge bei gelinder Wärme und Verdunsten der entstandenen Lösung im Vacuum erhalten werden kann. Die Ausbeute an Diazosalz bei der vorher beschriebenen Reduction beträgt ungefähr 50 Proc. der theoretisch möglichen Menge. Das Salz löst sich äußerst leicht mit alkalischer Reaction in Wasser und ist auch in verdünntem Alkohol ziemlich löslich. Es detonirt beim Erhitzen, jedoch nicht durch Schlag. Es reducirt Fehling'sche Lösung. Im krystallisirten Zustande und in Lösungen, welche überschüssiges Alkali enthalten, ist es lange beständig, durch Säuren, selbst durch Kohlensäure, wird es momentan unter Stickstoffentwicklung zersetzt. Calcium- und Baryumsalze erzeugen in der Lösung des Salzes keinen Niederschlag. Bei Zusatz von Lösungen der Schwermetalle tritt sofort Entwicklung von Stickstoff ein. Es ist bisher nicht gelungen, die Salze der Homologen der Diazoessigsäure durch Reduction der Homologen der Isonitraminessigsäure im reinen Zustande zu erhalten. Dieselben scheinen zersetzlicher zu sein als das diazoessigsaure Natrium.

Alfred Werner und R. Falk. Ueber α-Hydroxylaminbuttersäure [1]. — Den früheren Mittheilungen über die Einwirkung des Benzenylamidoxims auf α-halogensubstituirte Säureester [2]) ist die Untersuchung des Verhaltens des α-Brombuttersäureäthylesters angereiht. Als Umsetzungsproducte der Einwirkung von 1 Mol. α-Brombuttersäureäthylester auf 1 Mol. Benzenylamidoxim und 2 Mol. Alkali in alkoholischer Lösung in der Wärme treten folgende Verbindungen auf:



Benzenylamidoximbuttersäure-äthylester. Benzenylamidoximbuttersaures Kalium.



Benzenylamidoximbuttersäure-Esoanhydrid.

---

[1]) Ber. **29**, 2654—2659. — [2]) Ber. **26**, 1567; **27**, 3350; **28**, 1374.

Zur Trennung der drei Substanzen wird das von Alkohol befreite Reactionsgemisch mit Alkali versetzt. Der Ester bleibt unlöslich zurück. Aus der alkalischen Lösung fällt beim Uebersättigen mit Salzsäure das Esoanhydrid aus, während die Amidoximbuttersäure in Lösung geht. *Benzenylamidoximbuttersäureäthylester* wird aus dem oben erwähnten unreinen Ester durch Ueberführung in das salzsaure Salz, Reinigung des letzteren durch Umkrystallisiren und Abscheiden mittelst äquivalenter Menge von Kalihydrat rein erhalten. Man erhält denselben als bald erstarrendes Oel, welches dann bei 57° schmilzt und in Alkohol, Aether und Benzol leicht löslich ist. *Benzenylamidoximbuttersäure*, durch Verseifung des Esters erhalten, stellt weifse Krystalle vom Schmelzpunkt 81 bis 82° dar, ist in Wasser äufserst schwer löslich, dagegen leicht löslich in Alkohol und Aether. Das *salzsaure Salz* der *Benzenylamidoximbuttersäure* erhält man am leichtesten durch Einwirkung concentrirter Salzsäure auf das Esoanhydrid beim Erhitzen im geschlossenen Rohr auf 100 bis 120°. Dasselbe bildet prismatische Krystalle vom Schmelzpunkt 148° und ist in Wasser und Alkohol leicht, in anderen organischen Lösungsmitteln unlöslich. Das *Esoanhydrid* bildet farblose Prismen vom Schmelzpunkt 106°, ist in kaltem Wasser fast unlöslich, ziemlich löslich in heifsem Wasser, leicht löslich in Alkohol, Aether, Benzol. *Benzenylchloroximbuttersäure*, $(C_6H_5)Cl.C:N.O.CH<^{C_2H_5}_{CO_2H}$, wird aus dem salzsauren Salz der Amidoximbuttersäure durch Zugabe von Natriumnitritlösung unter Vermeidung von Erwärmung erhalten. Unter Entwicklung von Stickstoff scheidet sich der Chlorkörper als weifse Masse ab, die man durch Lösen in Eisessig und vorsichtigen Zusatz von Wasser in farblosen Nadeln oder Blättchen vom Schmelzpunkt 77° erhält. Dieselben sind in organischen Mitteln leicht löslich. *Benzenylbromoximbuttersäure*, $C_{11}H_{12}O_3NBr$, wird aus dem durch Spaltung des Esoanhydrids mittelst Bromwasserstoffsäure leicht erhältlichen bromwasserstoffsauren Salz wie die Chlorverbindung erhalten. Der Schmelzpunkt liegt bei 68,5°. *Aethylbenzhydroximbuttersäure*, $(C_6H_5)(C_2H_5O)C:N.O.CH<^{C_2H_5}_{CO_2H}$, wird durch Erhitzen der Chloroximbuttersäure mit 2 Mol. Natriumäthylat am Rückflufskühler erhalten. Man destillirt den Alkohol ab und löst den Rückstand in Wasser. Beim Ansäuern erhält man die Verbindung als bald erstarrendes Oel, welches aus Alkohol in farblosen Nadeln vom Schmelzpunkt 72° erhalten werden kann. Die *Methylverbindung*, auf gleiche Weise erhalten, schmilzt bei 68°.

Salzsaure α-Hydroxylaminbuttersäure, $HCl . H_2N . O . CH<^{C_2H_5}_{CO_2H}$, wird durch Spaltung der Aethylbenzhydroximbuttersäure mittelst verdünnter Salzsäure erhalten, wobei dieselbe neben der genannten Verbindung Benzoësäureester liefert. Das in Wasser leicht, in Alkohol schwer lösliche Salz bildet weifse Krystalle, die bei 165,5° schmelzen und von organischen Lösungsmitteln nicht aufgenommen werden. Die freie *α-Hydroxylaminbuttersäure* wurde aus dem Silbersalz der eben beschriebenen Verbindung, das durch Einwirkung von 2 Mol. Silberoxyd auf dieselbe erhalten wird, durch Zerlegung desselben mittelst Schwefelwasserstoff bereitet und stellt eine weifse Substanz dar, die bei 156° unter Zersetzung schmilzt, in Wasser und Alkohol leicht, in Aether und Ligroin unlöslich ist.

A. Luchmann. Beiträge zur Kenntnifs der halogenisirten Amine der Fettreihe [1]). — Um ein β-Halogenbutylamin darzustellen, wurde versucht, ausgehend von der α-Brombuttersäure, zum α-Phenoxybutyronitril, $CH_3 . CH_2 . CH(OC_6H_5)CN$, und durch Reduction desselben zu dem β-Phenoxybutylamin zu gelangen, welches durch Einwirkung von Halogenwasserstoff das gewünschte halogenisirte Amin geben sollte. *α-Phenoxybuttersäureäthylester*, $CH_3 . CH_2 . CH(OC_6H_5) . CO_2C_2H_5$, entsteht bei Einwirkung von α-Brombuttersäureester auf Natriumphenolat, wobei man zur Vollendung der Reaction bis zu 130° erhitzen mufs. Der Ester geht unter 748 mm Druck bei 250 bis 251° über, besitzt schwach aromatischen Geruch und hat bei 24,5° das spec. Gewicht 1,0388. Die durch Verseifen des Esters mit alkoholischem Kali erhältliche *α-Phenoxybuttersäure* ist in viel heifsem Wasser löslich und krystallisirt daraus in glasglänzenden, zolllangen Nadeln. Sie schmilzt bei 99° und ist nicht unzersetzt destillirbar. Ihr leicht lösliches *Ammonsalz* krystallisirt in feinen, seidenglänzenden Nädelchen. Das *Silbersalz* fällt als käsiger, lichtempfindlicher Niederschlag, ist in heifsem Wasser leicht, in kaltem schwer löslich und schmilzt nach vorangegangenem Sintern bei 202° unter Zersetzung. Das *α-Phenoxybutyrylchlorid*, wie üblich bereitet, zersetzt sich augenblicklich mit Wasser. Aus demselben entsteht durch verdünntes Ammoniak das *α-Phenoxybutyramid*, $CH_3 . CH_2 . CH(OC_6H_5)CO . NH_2$, welches von den üblichen Lösungsmitteln leicht, jedoch nicht von kaltem Wasser aufgenommen wird. Es krystallisirt aus viel heifsem Wasser in langen Nadeln, die bei 111° schmelzen und sich schon bei 100° in geringem Mafse verflüchtigen. Aus dem Amid ge-

[1]) Ber. 29, 1420—1433.

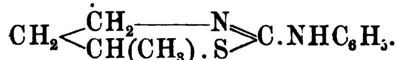
winnt man in guter Ausbeute das Nitril auf folgendem Wege. Das trockne Säureamid wird mit Phosphorpentachlorid bis zum Aufhören der Salzsäureentwicklung und bis zur Entfernung des gebildeten Phosphoroxychlorids erhitzt. Dann wird abdestillirt und das zwischen 200 bis 240° übergehende Oel aufgefangen, welches bei nochmaligem Destilliren mit geringen Mengen Phosphorpentachlorid fast reines *α-Phenoxybutyronitril*, $CH_3.CH_2.CH(OC_6H_5)CN$, liefert. Dasselbe ist eine in Wasser unlösliche Flüssigkeit, die bei 228 bis 230° unter 748 mm Druck siedet. Bei den Versuchen, das Nitril in alkoholischer Lösung durch Natrium zu reduciren, wurde nicht das erwartete Amin gebildet, sondern es fand Verseifung unter Bildung der α-Phenoxybuttersäure statt. Auch das *α-Phenoxybutyrothiamid*, $CH_3.CH_2.CH(OC_6H_5).CS.NH_2$, welches durch Einleiten von Schwefelwasserstoff in die ammoniakalisch-alkoholische Lösung des Nitrils erhalten wird und aus heifsem Wasser in glasglänzenden, zolllangen Nadeln krystallisirt, die bei 127° schmelzen, wird bei der Reduction mit Alkohol und Natrium in gleicher Weise wie das Nitril verseift. Da auch das Phenoxyacetonitril, $C_6H_5O.CH_2.CN$, bei der gleichen Behandlung kein Amin giebt, sondern zu Ammoniak und Phenoxyessigsäure verseift wird, so erscheint es zweifellos, dafs die α-Stellung der Phenoxylgruppe eine Reduction des Nitrils zu primärem Amin nicht gestattet. Es entsteht nunmehr die Frage, ob die in der β-Stellung substituirten Nitrile ähnlich den entsprechenden γ- und δ-Verbindungen zu Aminen sich reduciren lassen. Es war indessen nicht möglich, zu einem β-Phenoxynitril zu gelangen, wegen der grofsen Neigung der β-Halogenfettsäuren, in ungesättigte Säuren überzugehen. Als β-substituirte Aethoxyverbindung ist von Pinner[1]) das von Rinne[2]) zuerst beschriebene Allylcyanidalkoholat angesehen worden und zwar als β-Aethoxybutyronitril. Die Reduction des nach den Angaben Pinner's bereiteten Nitrils verläuft bei Anwendung eines Ueberschusses von Natrium derart, dafs ein Amin entsteht. Aus dem Reactionsproduct wird nach Entfernung des Alkohols die enstandene Base mit Wasserdampf übergetrieben und in Salzsäure aufgefangen. Die salzsaure Lösung hinterläfst beim Eindampfen eine hygroskopische Krystallmasse, aus welcher concentrirte Kalilauge die Base frei macht, die nach dem Trocknen mit festem Aetzkali fractionirt wird. Das *γ-Aethoxybutylamin*, $CH_3.CH(OC_2H_5)CH_2.CH_2.NH_2$, ist leicht flüchtig und bildet an der Luft unter Wasseranziehung Nebel. Es siedet unter

[1]) JB. f. 1879, 330. — [2]) JB. f. 1873, 328.

748 mm Druck bei 145 bis 146° und hat bei 19° das spec. Gewicht 0,8468. Das *Chloroplatinat*, $(C_6H_{15}ON)_2H_2PtCl_6$, fällt aus der alkoholischen Lösung als orangefarbener Niederschlag und schmilzt bei 192°. Die γ-Stellung der Aethoxylgruppe in dem vorliegenden Amin ist nicht ohne weiteres als erwiesen anzusehen, da Pinner für seine Annahme, dafs das Ausgangsmaterial ein β-äthoxylsubstituirtes Nitril sei, keine Beweise beibringt. Das aus dem vorliegenden Aethoxybutylamin durch Einwirkung von Salzsäure entstehende Chlorbutylamin müfste, wenn es das Chloratom in der δ-Stellung enthielt, durch Einwirkung von Alkali leicht in Pyrrolidin[1]) übergehen. Dies geschieht jedoch nicht. Ferner ist das β-Aethoxybutylamin aus dem Aethylchloräthyläther Lieben's[2]) durch Erhitzen mit Ammoniak erhalten worden[3]), welches sich von dem vorliegenden als verschieden erweist. Es bleibt also für das erwähnte Aethoxybutylamin nur die γ-Stellung der Aethoxylgruppe übrig. Das γ-Aethoxybutylamin vereinigt sich mit Phenylsenföl zu *s-γ-Aethoxybutylphenylthioharnstoff*, $C_6H_5NH.CS.NH(CH_2)_2CH(OC_2H_5).NH_2$, welcher aus Alkohol in grofsen Nadeln vom Schmelzpunkt 91,5° krystallisirt. Bei Einwirkung von Salzsäure auf γ-Aethoxybutylamin im Einschlufsrohr bei einer Temperatur von 150° entsteht *γ-Chlorbutylamin*, $CH_3.CHCl.CH_2CH_2.NH_2$, dessen äufserst zerfliefsliches Hydrochlorid beim Verdampfen des Rohrinhaltes zurückbleibt. Die freie Base ist ein mit Wasserdampf schwer flüchtiges Oel. Das Chloroplatinat, $(C_4H_8Cl.NH_2)_2H_2PtCl_6$, krystallisirt aus heifsem Wasser in goldgelben Blättchen und schmilzt bei 212° unter Zersetzung; das *Pikrat*, $(C_4H_8Cl.NH_2)C_6H_3N_3O_7$, krystallisirt in reinem Zustande aus Wasser in gelben, rhombischen Täfelchen. Es sintert bei 144° und schmilzt bei 146,5° zu einer klaren Flüssigkeit, die sich erst gegen 200° unter Gasentwicklung zersetzt. Beim Schütteln von Benzoylchlorid und γ-Chlorbutylamin mit Natronlauge bildet sich zunächst das *γ-Chlorbutylbenzamid*, $CH_3.CHCl.CH_2.CH_2NH(COC_6H_5)$, ein dickes Oel, welches nur in einer Kältemischung erstarrt. Wird das Ganze mit Wasserdampf abgeblasen, so geht ein in Wasser, Alkohol und Aether ziemlich lösliches Oel über, das den charakteristischen Geruch und Geschmack der Oxazoline besitzt. Gemäfs seiner Entstehung aus dem erwähnten Amid ist es als *μ-β-Phenylmethylpentoxazolin*[4]), $CH_2{<}{\begin{matrix}CH_2\text{——}N\\CH(CH_3).O\end{matrix}}{>}C.C_6H_5$,

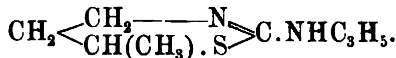
[1]) Gabriel, Ber. 24, 3234. — [2]) JB. f. 1867, 546. — [3]) Bookman, Ber. 28, 3111. — [4]) JB. f. 1890, 965; Ber. 24, 3123.

aufzufassen. Das in Wasser und Alkohol schwer lösliche *Pikrat* bildet feine, gelbe Nadeln, welche bei 146 bis 148° schmelzen. — *μ-β-Mercaptomethylpenthiazolin* [1]), $CH_2<\begin{matrix}CH_2\text{———}N\\CH(CH_3).S\end{matrix}>C.SH$, entsteht, wenn *β*-Chlorbutylaminhydrochlorid in Wasser gelöst und mit Natronlauge (2 Mol.) und Schwefelkohlenstoff geschüttelt wird. Es bilden sich schmutzig gelbe Flocken, welche aus heifsem Wasser in langen, federförmig vereinigten Nadeln anschiefsen, die sich leicht in Alkohol, Chloroform, Benzol und freien Alkalien, nicht in Säuren lösen. Sie schmelzen bei 131°. Der Aethyläther dieser Verbindung, das *Aethylmercaptopenthiazolin*, $C_5H_8NS.SC_2H_5$, bildet sich durch Einwirkung von Aethyljodid auf eine alkalische Lösung des Penthiazolins. Derselbe stellt eine farblose Flüssigkeit von mercaptanartigem Geruch dar, welche unter 754 mm Druck bei 256° unter geringer Zersetzung siedet und sich leicht in Säuren löst. Das *Chloroplatinat*, $(C_7H_{13}NS_2)_2H_2PtCl_6$, krystallisirt aus warmem Wasser in rhombischen Täfelchen. Es schmilzt bei 151° unter Zersetzung. Das Pikrat und das Bichromat bilden nicht erstarrende Oele. *γ*-Chlorbutylamin reagirt mit Phenylsenföl unter Bildung von *N-Phenylbutylenpseudothioharnstoff* [2]),



$$CH_2<\begin{matrix}CH_2\text{———}N\\CH(CH_3).S\end{matrix}>C.NHC_6H_5.$$

Die benzolische Lösung der freien Base wird mit der berechneten Menge von Phenylsenföl geschüttelt, das Reactionsproduct in heifsem Wasser gelöst und aus dem eingedampften Filtrat die Base mit Kalilauge abgeschieden. Sie krystallisirt aus verdünntem Alkohol in langen Nadeln, die bei 106,5° schmelzen. Die Krystalle sind leicht löslich in Alkohol und Aether, sowie in Säuren. Das *Pikrat*, $(C_{11}H_{14}N_2S)C_6H_3N_3O_7$, krystallisirt aus heifsem Wasser in gelben, bei 163 bis 164° schmelzenden Nadeln. Allylsenföl und *γ*-Chlorbutylamin geben *N-Allylbutylen-ψ-thioharnstoff*,



$$CH_2<\begin{matrix}CH_2\text{———}N\\CH(CH_3).S\end{matrix}>C.NHC_3H_5.$$

Die Base ist ein dickes, nicht erstarrendes Oel, dessen Zusammensetzung durch die Analyse des *Pikrates* ermittelt wurde. Dasselbe krystallisirt aus heifsem Wasser in langen, gelben Nadeln, die bei 121 bis 122° schmelzen. Bei Einwirkung von alkoholischem Kali auf *γ*-Chlorbutylamin bei hoher Temperatur im Einschlufsrohr entsteht *Isocrotylamin*, $CH_2:CH.CH_2.CH_2.NH_2$. Da bei

[1]) JB. f. 1889, 784 u. 1890, 927. — [2]) Gabriel, Ber. 22, 1149.

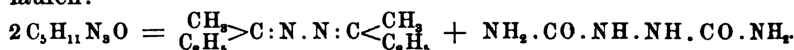
niederer Temperatur die Umsetzung unvollkommen bleibt, so mufste bis auf 180° erhitzt werden. Um das Platzen der Glasröhren zu vermeiden, wurden dieselben mit einem weiten, eisernen, gut gedichteten Rohr, das bis etwa zum fünften Theile seines Inhalts mit Wasser gefüllt war, umgeben. Der Rohrinhalt wird mit Wasserdampf abgeblasen und das Destillat mit Oxalsäurelösung neutralisirt. Aus dem Oxalat wird die Base mit starker Kalilauge frei gemacht und nach dem Trocknen fractionirt. Die zwischen 80 und 90° übergehende Hauptfraction wurde zu weiteren Versuchen benutzt. Die Base ist leicht flüchtig, raucht an der Luft und besitzt einen an Allylamin erinnernden Geruch. Sie addirt als ungesättigte Verbindung Brom und scheint beim Eindampfen mit starker Salzsäure in γ-Chlorbutylamin zurückgeführt zu werden. Das *Chloroplatinat*, $(C_4H_7.NH_2)_2H_2.PtCl_6$, bildet goldgelbe Blättchen, die bei 204° schmelzen. Der *Thioharnstoff*, $C_6H_5NH.CS.NHC_4H_7$, aus der benzolischen Lösung der Base mit Phenylsenföl erhältlich, krystallisirt aus verdünntem Alkohol in weifsen, feinen Nädelchen, die unscharf bei etwa 97° schmelzen. Die angegebenen Eigenschaften der Base genügen nicht, um dieselbe mit voller Sicherheit als verschieden von dem von Schindler[1]) beschriebenen Crotylamin zu erachten. Doch scheint die von Bookman[2]) aus β-Chlorbutylamin durch Abspaltung von Chlorwasserstoff erhaltene Base mit dem von Schindler beschriebenen Crotylamin identisch zu sein. Die vorliegende Verbindung ist deshalb mit grofser Wahrscheinlichkeit als Isocrotylamin zu bezeichnen.

Harnsäurederivate, Cyanverbindungen.

M. Scholtz. Zur Kenntnifs der Semicarbazone[3]). — Durch Wasserabspaltung könnte man aus dem *Semicarbazon des Methyläthylketons*, $\begin{matrix} CH_3.C.C_2H_5 \\ \ddot{N}.NH.CO.NH_2 \end{matrix}$, ein Derivat des Pyridazins erhalten und, falls diese Reaction sich verallgemeinern liefse, zu einer Methode der Darstellung von Amidoderivaten sauerstofffreier Basen gelangen. Das genannte Semicarbazon, $C_5H_{11}N_3O$, nach v. Baeyer[4]) aus Methyläthylketon und salzsaurem Semicarbazid gewonnen, stellt glänzende Krystallblättchen dar, die in

[1]) Monatsh. Chem. 12, 410—418; vergl. Haubner, daselbst, S. 450. — [2]) Ber. 28, 3114. — [3]) Ber. 29, 610—613. — [4]) Ber. 27, 1918.

Alkohol und heifsem Wasser leicht löslich sind und bei 135 bis 136° schmelzen. Die trockne Destillation des Körpers verlief indessen nicht in der vermutheten Weise. Es ging hierbei eine Flüssigkeit über, welche nach wiederholter Rectification den Siedepunkt 167 bis 168° zeigte und die der Formel $C_8H_{16}N_2$ entsprechende Zusammensetzung und Molekulargröfse besafs. Dieselbe war identisch mit dem von Curtius und Thun[1]) durch Einwirkung von Hydrazinhydrat auf Methyläthylketon dargestellten *Bismethyläthylazimethylen*. Der in der Retorte verbliebene Rückstand bestand aus Hydrazodicarbonimid neben wenig Hydrazodicarbonamid. Die Reaction war nach folgender Gleichung verlaufen:



$$2\,C_5H_{11}N_3O = {}^{CH_3}_{C_2H_5}{>}C:N.N:C{<}^{CH_3}_{C_2H_5} + NH_2.CO.NH.NH.CO.NH_2.$$

Das Hydrazocarbonamid war zum gröfsten Theil durch Ammoniakabspaltung in Hydrazodicarbonimid übergegangen. Die Menge des gewonnenen Ketazins betrug etwa 30 Proc. vom angewandten Semicarbazon. Die Spaltung der Semicarbazone der niedrig molekularen Ketone in Ketazin und Hydrazodicarbonamid unter dem Einflufs der Wärme scheint eine allgemeine Reaction zu sein. Ganz analog dem von Curtius und Heidenreich[2]) beobachteten Zerfall des freien Semicarbazids in Hydrazin und Hydrazodicarbonamid liefert das von Thiele und Stange[3]) dargestellte Acetonsemicarbazon bei der Destillation das *Bismethylazimethylen*. Das Semicarbazon des Methylpropylketons, $C_6H_{13}N_3O$, welches bei 100° schmilzt und in Alkohol und heifsem Wasser leicht löslich ist, zerlegt sich in gleicher Weise und liefert das *Bismethylpropylazimethylen*. Bei höher molekularen Semicarbazonen tritt diese Spaltung nicht ein, wie das *Mesityloxydsemicarbazon*, $C_7H_{13}N_3O$, zeigt. Dasselbe stellt glänzende, in Alkohol sehr leicht lösliche Blättchen vom Schmelzpunkt 156° dar. Bei der Destillation dieser Verbindung wird eine wasserhelle Flüssigkeit erhalten, die alsbald zu grofsen, prismatischen Krystallen erstarrt. Diese Substanz ist in Alkohol leicht löslich und wird aus demselben in grofsen Prismen oder Tafeln erhalten, welche bei 129° schmelzen und bei der Destillation zwischen 212 und 213° unter geringer Zersetzung übergehen. Dieser Körper ist ein Isomeres des Mesityloxydsemicarbazons, wie die Analyse und die Molekulargewichtsbestimmung (gef. 153; Mesityloxydsemicarbazon: gef. 144, ber. 155) ergeben. Die bei 156° schmelzende Modification schmilzt

---

[1]) J. pr. Chem. **44**, 164. — [2]) Ber. **27**, 56. — [3]) Ann. Chem. **283**, 19.

nach dem Erstarren ebenfalls bei 129°. Der Vermuthung, dafs hier zwei Stereoisomere vorliegen, steht die Thatsache entgegen, dafs die direct aus Mesityloxyd gewonnene Verbindung durch Säuren unter Wasseraufnahme in ihre Componenten zerlegt wird, während diese Spaltung bei der niedriger schmelzenden Modification nicht gelingt.

C. Councler und R. Bader. Darstellung von Biuretnatrium [1]). — Chemisch reines Biuret wird im Luftbade bei 100° bis zur Gewichtsconstanz getrocknet (Schmelzpunkt 190°) und in der Wärme in so viel vollkommen wasserfreiem Alkohol gelöst, dafs beim Erkalten nichts wieder auskrystallisirt. In die mit Eis gekühlte Lösung wird etwas mehr als die berechnete Menge metallischen Natriums gegeben. Nach Beendigung der Reaction überläfst man die Masse, vor Luft geschützt, einige Zeit sich selbst. Das *Biuretnatrium*, $NaN(CONH_2)_2$, setzt sich als weifses Krystallmehl am Boden ab und wird nach dem Filtriren und Auswaschen mit absolutem Alkohol sofort im Vacuum über Schwefelsäure getrocknet. Das Präparat hält sich nur in trockner, kohlensäurefreier Luft unverändert. Es ist in Wasser leicht löslich, die Lösung enthält Biuret, ebenso wird durch das Kohlendioxyd der Luft freies Biuret regenerirt. Das Natrium dürfte den Wasserstoff der Imidgruppe ersetzt haben; hierfür spricht der Umstand, dafs es nicht möglich ist, die Bestimmung des Stickstoffgehaltes der Verbindung nach der Methode von Will-Varrentrapp durchzuführen. Versuche, das Natrium durch organische Radicale zu ersetzen, sowie durch Elimination desselben durch Jod oder Brom zwei Biuretreste zu einem Azotetracarbonamid zu verknüpfen, hatten keinen Erfolg. Eine analoge Kaliumverbindung wurde erhalten, doch ergab die Analyse nicht die für ein entsprechendes Biuretkalium berechneten Zahlen.

Robert Elliot Doran. Die Einwirkung von Schwefelcyanblei auf die Chlorkohlensäureester. 1. Theil. Carboxyäthylthiocarbimid und seine Derivate [2]). — Verfasser hat zusammen mit Dixon [3]) die Thiocarbamide zweibasischer Säuren in Lösungen und in ihren Derivaten dargestellt. Zur Gewinnung sauerstoffreicherer Senföle benutzte er die Wirkung von Schwefelcyanblei auf Chlorkohlensäureester. Wenn Bleithiocyanat mit einer Lösung von Chlorameisensäureäthylester in Toluol am Rückflufskühler erwärmt wird, so ist die nach der Gleichung $Pb(SCN)_2 + 2(C_2H_5O$

[1]) Chemikerzeit. 20, 292 und 293. — [2]) Chem. Soc. J. 69, 324—344. — [3]) Daselbst 67, 565.

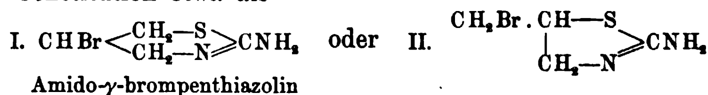
$.COCl) = PbCl_2 + 2(C_2H_5O.CO.NCS)$ glatt verlaufende Reaction nach etwa 10 Minuten beendigt. Die gelb gewordene Lösung wird von Chlorblei und überschüssigem Bleithiocyanat abfiltrirt, der Rückstand mit Benzol gewaschen; das Filtrat kann ohne weiteres zur Bereitung der unten beschriebenen Verbindungen dienen. Zur Isolirung des *Carboxyäthylthiocarbimids* destillirt man die Benzol-Toluollösung bei niedrigem Druck. Das Thiocarbimid ist eine farblose, stark lichtbrechende Flüssigkeit mit stechendem, schwammähnlichem Geruch, dem Siedepunkt 66 bis 67° unter 21 mm Druck und den allgemeinen Eigenschaften der Senföle. Durch Wasser wird es bei gewöhnlicher Temperatur nur sehr langsam, beim Kochen rascher zersetzt. Derivate: *a-b-Carboxyäthylphenylthiocarbamid*, $C_2H_5O.CO.NH.CS.NH.C_6H_5$, aus Carboxyäthylthiocarbimid und Anilin, krystallisirt in anscheinend monoklinen, weifsen Tafeln und schmilzt bei 130°. *a-b-Carboxyäthylbenzylthiocarbamid*, $C_2H_5O.CO.NH.CS.NH.CH_2.C_6H_5$, aus dem Senföl und Benzylamin, bildet lange Nadeln vom Schmelzpunkt 106,5 bis 107,5°. *a-b-Carboxyäthylorthotolylthiocarbamid*, $C_2H_5O.CO.NH.CS.NH.C_6H_4.CH_3$, krystallisirt in langen Säulen und schmilzt unzersetzt bei 152,5°. Die *Paratolylverbindung* bildet weifse, glänzende, gestreckte Prismen vom Schmelzpunkt 148 bis 149°. *a-b-Carboxyäthyl-α-naphtylthiocarbamid*, $C_2H_5O.CO.NH.CS.NH.C_{10}H_7$, besteht aus körnigen Prismen und schmilzt bei 183 bis 183,5°. Die *β-Naphtylverbindung* bildet perlglänzende, blafsrothe Tafeln vom Schmelzpunkt 155 bis 155,5°, die *Metaxylylverbindung* dünne, perlmutterglänzende Rhomben vom Schmelzpunkt 152,5 bis 153°. *a-b-Carboxyäthylparahydroxyphenylthiocarbamid*, $C_2H_5O.CO.NH.CS.NH.C_6H_4.OH$, aus Carboxyäthylthiocarbimid und p-Amidophenol, bildet schiefe rhombische Prismen und schmilzt bei 198,5 bis 199°. *a-b-Carboxyäthylmethylthiocarbamid*, $C_2H_5O.CO.NH.CS.NH.CH_3$, durch Reaction des Senföles mit Methylamin erhalten, bildet lange Prismen vom Schmelzpunkt 119 bis 120°; die *Aethylverbindung*, mit Aethylamin dargestellt, dünne, schiefe Prismen, welche bei 79 bis 80° schmelzen. Die *Isobutylverbindung* besteht aus büschelig vereinigten Nadeln und schmilzt bei 53 bis 54°. Mit alkoholischem Ammoniak giebt das Thiocarbimid *Carboxyäthylthioharnstoff*, $C_2H_5O.CO.N:C(SH)NH_2$, lange Prismen vom Schmelzpunkt 139 bis 140°. *Carboxyäthylphenylbenzylthioharnstoff*, $C_2H_5O.CO.N:C(SH).N(C_6H_5).CH_2.C_6H_5$, durch Reaction mit Benzylanilin bereitet, bildet lange Nadeln und schmilzt bei 93 bis 94° unter Aufbrausen. *Carboxyäthylpiperidylthioharnstoff*, $C_2H_5O.CO.N:C(SH).N:C_5H_{10}$, aus dem Senföl und

Piperidin, verfilzte Nadeln vom Schmelzpunkt 99 bis 99,5°. Mit Phenylhydrazin liefert das Thiocarbimid *Carboxyäthylphenylthiosemicarbazid*, $C_2H_5O.CO.NH.C(SH):N.NH.C_6H_5$, weiſse Nadeln, welche ohne Veränderung bei 146,5° schmelzen. Eine stereomere Modification der Verbindung konnte nicht erhalten werden. Die fünf folgenden Ester wurden durch Vermischen des reinen Thiocarbimids mit den betreffenden Alkoholen und freiwillige Verdunstung des überschüssigen Alkohols in quantitativer Ausbeute gewonnen. *Carboxyäthylthiocarbaminsäuremethylester*, $C_2H_5O.CO.NH.CS.OCH_3$, glänzende Prismen oder Nadelbüschel vom Schmelzpunkt 65 bis 66°. Der *Aethylester* bildet Rosetten von gelblichen Nadeln und schmilzt bei 44 bis 45°, der *Propylester* dicke, gelbe Prismen vom Schmelzpunkt 31 bis 32°; der *Isobutylester* eine blaſs grünlichgelbe Flüssigkeit, welche bei — 8° nicht erstarrte. Der *Benzylester* bildet weiſse Nadelbüschel vom Schmelzpunkt 66 bis 67°. — Wie aus den Formeln ersichtlich, leitet Verfasser die mit primären Aminen erhaltenen Verbindungen von dem symmetrischen Thiocarbamid, die mit secundären Aminen erhaltenen von dem unsymmetrisch constituirten Thioharnstoff, $HN:C(SH).NH_2$, ab. Mit dem Carboxyäthylthioharnstoff ist der sogenannte Isothioallophansäureester[1]) aus Thioharnstoff und Aethyloxalsäurechlorid isomer; er ist wahrscheinlich ein *Pseudothioharnstoff* von der Formel $H_2N.C(NH).S.CO_2C_2H_5$. Der von Seidel[2]) aus Chlorkohlensäureester uud Phenylthioharnstoff erhaltene sogenannte Carboxäthylphenylsulfoharnstoff scheint nur eine molekulare Vereinigung seiner beiden Ingredienzien gewesen zu sein. Der Isocarboxäthylphenylsulfoharnstoff Seidel's[3]) (aus Chlorameisensäureester und Acetylphenylthioharnstoff) endlich ist identisch mit des Verfassers a-b-Carboxyäthylphenylthiocarbamid.

Augustus E. Dixon. The chemistry of Dibrompropylthiocarbimide, and the action of bromine and of Jodine upon Allylthiourea[4]). — Die Untersuchung über die Einwirkung von Brom und Jod auf Allylharnstoff führte zu ringförmigen Producten, zu Derivaten des μ-Amidopenthiazolins, $CH_2<\begin{matrix}CH_2-S\\CH_2-N\end{matrix}>C.NH_2$. Allylharnstoff in Alkohol und Brom in Chloroform liefern, einerlei ob in der Kälte oder Wärme, das Additionsproduct $C_4H_8N_2SBr_2$ in ziemlich gleicher Ausbeute, das in Alkohol und Wasser löslich, bei 139,5 bis 140,5° (corr.) schmilzt, während Maly den Schmelzpunkt

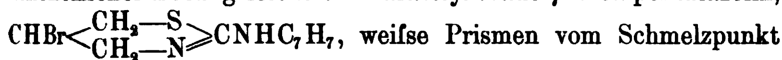
[1]) JB. f. 1874, 805. — [2]) JB. f. 1874, 805; f. 1888, 770; vergl. Beilstein's Hdb. I, 1326. — [3]) JB. f. 1885, 647. — [4]) Chem. Soc. J. 69, 17—35.

146 bis 147° fand. Die wässrige, sauer reagirende Lösung wird weder durch alkalisches Bleitartrat, noch durch ammoniakalische Silberlösung entschwefelt. Starke Kalilauge schlägt ein schweres Oel nieder, während die überstehende Flüssigkeit Bromsilberfällung ergab. Das Oel ist stark basisch und bildet mit Bromwasserstoff das ursprüngliche Additionsproduct zurück; mit Salzsäure entsteht das Chlorbromid vom Schmelzpunkt 129 bis 130° (corr.) in Uebereinstimmung mit Maly. Es reagirt wie die Base selbst auf Brom, das Bromatom befindet sich daher im Ring. Dibrompropylthiocarbimid dagegen wechselt keines seiner Bromatome durch Behandeln mit Chlorwasser aus. Das Pikrat der Base wurde dargestellt, um zu einem analysirbaren Product zu gelangen und zwar sowohl aus der Base, wie aus dem Bromhydrat. Es bildet gelbe Prismen vom Schmelzpunkt 187 bis 188° (corr.). Die Analysen zeigen, dafs die Base die Formel $C_4H_7N_2SBr$ und nicht $C_4H_8N_2SBrOH$ hat. Wie zu erwarten, liefert Dibrompropylthiocarbimid durch Behandeln mit starkem alkoholischem Ammoniak ebenfalls die Base: $C_3H_5BrNCS + 2NH_3 = NH_4Br + C_4H_7N_2SBr$. Brom addirt sich also zu Allylharnstoff unter Bildung des Bromhydrats einer bromhaltigen Base der Formel $C_4H_7N_2SBr$, welche identisch ist mit dem Einwirkungsproduct von Ammoniak auf Dibrompropylcarbimid. Die Constitution der Base ergiebt sich vor allem aus der Hartnäckigkeit, mit der der Schwefel festgehalten wird. Derselbe mufs zweifellos in Ringe gebunden sein. Auch der stark basische Charakter spricht dafür. Es ist daher die Constitution etwa als

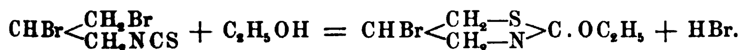


zu denken. Aehnlich verbindet sich auch nach Gabriel Methylthiocarbimid mit Brommethylamin zu $\begin{matrix} CH_2—S \\ | \\ CH_2—N \end{matrix} \gg CNHCH_3$, Methyläthylen-$\psi$-thioharnstoff und andere Analoga. Die Gruppirung I. ist wahrscheinlicher als II., da Brom leichter aus der γ- als aus der β-Position eliminirt wird. Versuche, durch Reduction mit Natriumamalgam diese Stellung zu beweisen, führten nur zu einer Zerstörung des Moleküls. Nach der Leichtigkeit, mit der halogenisirtes Thiocarbimid ein Halogenatom abgiebt, zu schliefsen, scheinen halogenisirte, substituirte Thioharnstoffe nicht existenzfähig zu sein. Jod reagirt mit Allylthioharnstoff in gleicher Weise wie Brom unter Bildung des bei 132,5 bis 133,5° (nach Maly bei

90°) schmelzenden Jodhydrats der Base $C_4H_7N_2SJ$. Auch hier ist ein Jodatom durch Chlorwasser eliminirbar und der Schwefel weder durch Blei noch Silberlösung entfernbar. Die freie, stark alkalische Base konnte nur als Oel erhalten werden. Zur Analyse wurde ihr Pikrat, gelbe Prismen aus Alkohol vom Schmelzpunkt 176 bis 177° (corr.), verwandt. Mit organischen Basen verbindet sich Dibrompropylthiocarbimid leicht, jedoch konnten nur die wenigsten Producte isolirt werden. So bildet Paratoluidin in alkoholischer Lösung leicht ein Paratolylamido-γ-brompenthiazolin,

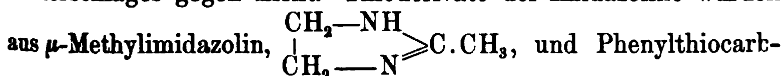


$CHBr<\genfrac{}{}{0pt}{}{CH_2-S}{CH_2-N}>CNHC_7H_7$, weifse Prismen vom Schmelzpunkt 124 bis 125° (corr.). Der Körper läfst sich weder mit Blei noch mit Silber entschwefeln. Das o-Tolylderivat bildet rhombische Tafeln vom Schmelzpunkt 134,5 bis 135,5° (corr.). β-Naphtylamin liefert ein Derivat vom Schmelzpunkt 190 bis 191° (corr.), während das α-Naphtylaminderivat nicht als fester Körper erhalten wurde. Aethylanilin lieferte eine ölige Base, deren Bromhydrat den Schmelzpunkt 183 bis 184° (corr.) hat. Die Base mit Piperidin bildet ebenfalls nur einen Syrup, deren Bromhydrat glänzende Prismen vom Schmelzpunkt 189 bis 190° (corr.) bildet. Das Chlorhydrat der starken Base, die mit Chlorwasser keine Bromreaction zeigt, konnte durch Titriren mit Natronlauge bestimmt werden. In der Erwartung, zu sulfurirten Urethanen zu gelangen, wurde das Thiocarbimid mit Alkoholen in geschlossenem Rohr bei etwa 110° erhitzt. Aethylalkohol lieferte so ein Product vom Schmelzpunkt 96 bis 97° (corr.) und nach Analyse von der Zusammensetzung $C_6H_{10}NSOBr$. Der Körper löst sich in Salzsäure, aus der Alkali ihn wieder ausfällt. Blei entschwefelt ihn nicht. Silberlösung fällt einen gelben Niederschlag, der sich durch seine Empfindlichkeit gegen Licht auszeichnet, Tageslicht färbt ihn bald purpurroth. Es hat sich demnach ein analoger Körper gebildet, wie mit den Aminen, nämlich ein μ-Aethoxy-γ-brompenthiazolin,



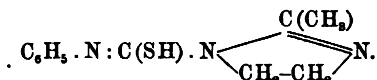
$$CHBr<\genfrac{}{}{0pt}{}{CH_2Br}{CH_2NCS} + C_2H_5OH = CHBr<\genfrac{}{}{0pt}{}{CH_2-S}{CH_2-N}>C.OC_2H_5 + HBr.$$

Methylalkohol bildet die entsprechende Methoxyverbindung vom Schmelzpunkt 95 bis 96°. Das Propylderivat hat den Schmelzpunkt 96 bis 97° (corr.). Die Eigenschaften sind ziemlich die gleichen bezw. Löslichkeit etc., desgl. die Empfindlichkeit des Silberniederschlages gegen Licht. Thioderivate der Imidazoline wurden



aus μ-Methylimidazolin, $\genfrac{}{}{0pt}{}{CH_2-NH}{CH_2-N}>C.CH_3$, und Phenylthiocarb-

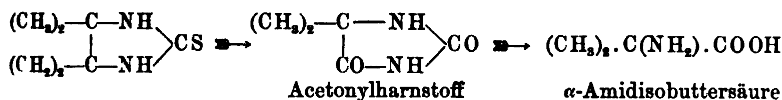
imid, $C_6H_5N:CS$, dargestellt. Das Product, Prismen vom Schmelzpunkt 173 bis 174 (corr.), hat die Formel:



Die Reaction in alkoholischer Lösung tritt sofort mit grofser Heftigkeit ein. Hier wird der Schwefel durch Blei leicht eliminirt. o-Tolylthiocarbimid liefert unter gleichen Umständen einen μ-Methylimidazolyl-o-tolylthioharnstoff, der weifse Krystalle vom Schmelzpunkt 159 bis 159,5° (corr.) bildet. Auch hier wird der Schwefel ziemlich leicht entfernt, während für gewöhnlich tertiäre Thioharnstoffe ihren Schwefel nur sehr schwierig abgeben.

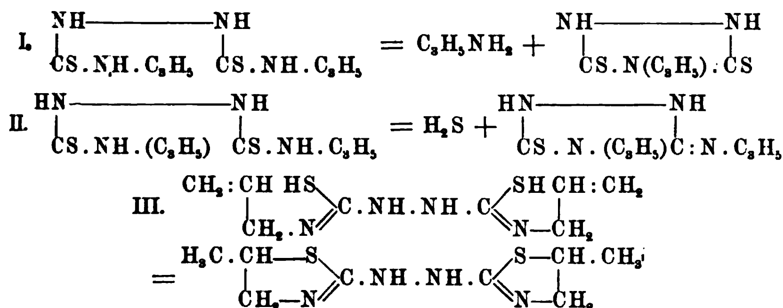
Johann Heilpern. Ueber das sogenannte Carbothiacetonin[1]. — Zur Aufklärung der widersprechenden Angaben der Literatur über die Einwirkung von Schwefelkohlenstoff auf Aceton bei Gegenwart von Ammoniak hat Verfasser die Versuche wiederholt. Er überliefs das Gemisch während etwa drei Wochen bei Zimmertemperatur in geschlossenen Gefäfsen sich selbst. Die reichlich ausgeschiedenen Krystalle werden von der Flüssigkeit getrennt, mit Wasser und Wasserdampf gereinigt und wiederholt aus Alkohol umkrystallisirt. Der so erhaltene Körper, Pinakolylharnstoff vom Verfasser genannt, bildet farblose Prismen vom Schmelzpunkt 240 bis 243°, die in Salzsäure, Essigsäure und den meisten organischen Lösungsmitteln löslich sind. Nach Analyse und Molekulargewichtsbestimmung nach Beckmann hat er die Zusammensetzung $C_7H_{14}N_2S$. Da weder Substitutionsversuche noch Entschwefelung durch Reduction zu wohl charakterisirten Körpern führte, wurde mit Permanganat in wässriger Lösung oxydirt. Dies führte zum Acetonylharnstoff, $C_5H_8N_2O_2$, der aus Alkohol in triklinen Krystallen vom Schmelzpunkt 175° erhalten wurde. Seine Goldverbindung vom Schmelzpunkt 161 bis 162° hat die Zusammensetzung $2(C_5H_8N_2O_2) + AuCl_4H + 2H_2O$, ähnlich der Goldverbindung des Harnstoffs. Feuchtes Silberoxyd ersetzt ein Wasserstoffatom durch Silber. Zur Identificirung des Acetonylharnstoffs wurde er mit Salzsäure auf 160° im Rohr erhitzt, wobei er die α-Amidoisobuttersäure liefert, grofse, tafelförmige Krystalle, die bei 280° sublimiren. Durch Rücksynthese mit Harnstoff nach Griefs wurde der Acetonylharnstoff wieder erhalten. Der Pinakolylharnstoff mufs daher folgende Constitution haben:

[1] Monatsh. Chem. 17, 229—244.



Wahrscheinlich entsteht zuerst ein intermediäres Product der Constitution $\begin{matrix}(CH_3)_2\text{—C—}NH_2\\ |\\ (CH_3)_2\text{—C—}OH\end{matrix}$, das mit Rhodanammonium in den Pinakolylharnstoff übergeht.

Martin Freund und R. L. Heilbrun. Ueber die Einwirkung von Salzsäure auf Hydrazodicarbonthioallylamid [1]). — Bei der Einwirkung auf den aus Hydrazin und Allylsenföl entstehenden Harnstoff [2]) (Kochen desselben mit etwa der fünffachen Menge Salzsäure von 1,19 spec. Gewicht) erleidet derselbe in dreifachem Sinne Veränderungen:



Die erste Verbindung, *Alldithiourazol*, $C_5H_7N_3S_2$, scheidet sich als nicht basische Verbindung bei Wasserzusatz aus der Reactionsmischung aus. Aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt, schmilzt es bei 136 bis 137°. Es wird mitunter in grofsen, anscheinend rhomboëdrischen Krystallen erhalten, zumeist aber in langen Nadeln. — Das *Silbersalz*, $C_5H_5N_3S_2Ag_2$, wird aus der wässrigen Lösung als weifser, käsiger Niederschlag erhalten. — Das *Methylderivat*, $C_5H_6(CH_3)N_3S_2$, läfst sich aus dem Silbersalz mit Jodmethyl oder besser aus dem Urazol mittelst Jodmethyl und Natriumäthylat gewinnen. Es krystallisirt aus verdünntem Alkohol in platten Säulen vom Schmelzpunkt 68 bis 70°. Es ist eine Base und liefert ein in filzigen, seidenglänzenden Nadeln krystallisirendes Chlorhydrat vom Schmelzpunkt 159 bis 161°. Die Base wird durch Erhitzen mit starker Salzsäure nicht zersetzt, nach dem Schmelzen mit Aetzkali tritt beim Ansäuern Mercaptan-

[1]) Ber. 29, 859. — [2]) Ber. 28, 946.

geruch auf. Ein Dimethylderivat konnte aus dem Urazol nicht erhalten werden. — Das *Diacetylderivat*, $C_5H_5(C_2H_3O)_2N_3S_2$, entsteht neben kleinen Mengen des Monoacetylkörpers bei gelindem Erwärmen des Urazols mit Essigsäureanhydrid. Gelbe Blättchen vom Schmelzpunkt 94,5°, unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol und Benzol. Schon beim Auflösen tritt Bildung des Monoacetylderivates auf, welches auch durch Erhitzen mit Eisessig oder durch Kochen mit Wasser (beste Darstellungsweise) erhältlich ist. — Diese *Monoacetylverbindung*, $C_5H_6(C_2H_3O)N_3S_2$, schmilzt, aus Alkohol krystallisirt, bei 176 bis 177°; sie ist in Soda leicht löslich. — Bei der Einwirkung von *Wasserstoffsuperoxyd* auf das Urazol entsteht die Verbindung $C_5H_5N_3S_2$ (Azoverbindung ?), die bei 166 bis 167° schmilzt, in Alkohol und Benzol löslich, in Wasser unlöslich ist. — Das zweite Reactionsproduct, *1-Allyl-5-allylimido-2-thiourazol*, ist auf anderem Wege schon von Freund und Wischewiansky[1]) erhalten worden. Es scheidet sich aus dem sauren Filtrat, aus dem das Allyldithiourazol durch Wasser ausgefällt ist, gleichzeitig mit dem dritten Reactionsproduct, *Dipropylen-ψ-hydrazo-dicarbonthioamid*, $C_8H_{14}N_4S_2$, durch Sodazusatz aus. Die beiden Körper werden durch Umkrystallisiren aus heifsem Alkohol getrennt, wobei letztere Base, die in gröfserer Menge vorhanden ist, sich rein ausscheidet. — Das Dipropylen-ψ-hydrazo-dicarbonthioamid ist in Wasser unlöslich und schmilzt bei 196 bis 197°. Es krystallisirt meist in feinen, strahlenförmig gruppirten Nadeln. Diesen sind häufig compacte, von vielen Flächen begrenzte Krystalle beigemischt. Man kann aus der Lösung der compacten Krystalle durch Impfen mit den Nadeln letztere Krystallform erhalten. Die umgekehrte Umwandlung gelingt auch, aber schwerer. — Das *Chlorhydrat*, $C_{18}H_{14}N_4S_2, 2HCl$, bildet Nadeln vom Schmelzpunkt 216 bis 217°, die in Wasser leicht löslich sind. Das *Platinsalz* zersetzt sich gegen 240°. — Das *Acetylderivat*, $C_8H_{12}(C_2H_3O)_2N_4S_2$, durch Kochen der Base mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat gewonnen, schmilzt, aus Eisessig umkrystallisirt, bei 242°. — Das *Methylderivat*, $C_8H_{12}(CH_3)_2N_4S_2$, entsteht durch Erwärmen der Base mit Methylalkohol und Jodmethyl auf 100° und Zerlegen des Einwirkungsproductes mit Natronlauge. Es ist eine syrupartige Masse. — Das *Nitrosoderivat*, $C_8H_{12}(NO)_2N_4S_2$, fällt beim Behandeln des Chlorhydrats mit Nitrit als gelber Niederschlag aus, der gegen 110° zusammensintert und sich dann bis zu 170° langsam zersetzt.

[1]) Ber. 26, 2878.

G. W. Blythe. Darstellung reiner, wasserfreier Cyanwasserstoffsäure [1]). — Folgende Darstellungsweisen werden als originell und leicht ausführbar beschrieben: 1. Einwirkung von schwach verdünnter Schwefelsäure oder von concentrirter Chlorwasserstoffsäure auf Cyannatrium. Die Reaction verläuft im Anfang ohne Anwendung von Wärme, später mufs der Rückhalt an Cyanwasserstoffsäure durch Erwärmen übergetrieben werden. 2. Destillation von Cyankalium mit concentrirter Schwefel- oder Chlorwasserstoffsäure. 3. Durch Leiten von trocknem arsenwasserstoffhaltigem Wasserstoff über vollkommen getrocknetes Cyankalium, welches in einer Glasröhre, die mit einer von Kältemischung umgebenen Vorlage in Verbindung steht, schwach erhitzt wird. 4. Destillation von Cyanblei mit Eisessigsäure. Arsencyanid, $As(CN)_3$, wird am besten durch Einwirkung von Arsentrichlorid auf Cyannatrium, Cyankalium oder Cyanblei erhalten.

H. Kunz-Krause. Ueber die Bildung von Cyanwasserstoffsäure bei Einwirkung von salpetriger Säure in der Kälte auf ungesättigte organische Säuren [2]). — Es ist wahrscheinlich, dafs alle ungesättigten Säuren (und organische Verbindungen im Allgemeinen), welche mindestens einmal die Atomgruppirung $—CH=C<$ enthalten, sich schon in der Kälte unter Bildung von Cyanwasserstoffsäure zersetzen, wenn man in ihre wässrige Lösung salpetrige Säure (unter der Form von Nitrosylschwefelsäure oder von Liebermann'schem Reagens) einführt. Das Verhalten der Dioxyzimmtsäure, Zimmtsäure, Aconitsäure, Piperinsäure und Maleïnsäure entspricht der aufgestellten Regel. Nur wenn die Säure schwer löslich oder unlöslich in Wasser ist, wie z. B. die Fumarsäure, bietet die Reaction gewisse Schwierigkeiten.

G. Errera und E. Bertè. Derivate des Malonitrils und ihre Reduction [3]). — Durch Erwärmen von bisubstituirten Cyanacetamiden [4]) mit Phosphorsäureanhydrid erhielten die Verfasser bisubstituirte Malonitrile von der allgemeinen Formel $R_2C(CN)_2$ in theoretischer Ausbeute. Es sind beständige, krystallisirte Verbindungen im Gegensatz zu den monoalkylirten Malonitrilen P. Henry's [5]), deren Veränderlichkeit wahrscheinlich durch die Atomgruppe CH bedingt ist. *Dibenzylmalonitril*, $(C_7H_7)_2C(CN)_2$, kann durch Behandlung von Malonitril in alkoholischer Lösung mit Natrium und Benzylchlorid erhalten werden. Besser ist die Darstellung aus Dibenzylcyanacetamid. Dieses wird mit etwas

[1]) Chem. News 73, 71. — [2]) Arch. ph. nat. [4] 1, 167—169. — [3]) Gazz. chim. ital. 26, II, 220—228. — [4]) Dieser Jahresbericht. — [5]) JB. f. 1889, 639.

mehr als der äquimolekularen Menge Phosphorpentoxyd innig gemischt und die Mischung im Oelbade auf 170 bis 180° erhitzt. Bevor das Product beim Erkalten fest wird, decantirt man es und löst die zurückbleibende Metaphosphorsäure in Wasser auf. Das ungelöste Nitril wird mit dem abgegossenen vereinigt und aus Alkohol umkrystallisirt. Das Dibenzylmalonitril krystallisirt in glänzenden, farblosen, länglichen Täfelchen; es schmilzt bei 130° und destillirt unter theilweiser Zersetzung gegen 360°. Unlöslich in Wasser, löst es sich leicht in warmem, viel weniger in kaltem Alkohol. — Das *Dipropylmalonitril*, $(C_3H_7)_2C(CN)_2$, nach derselben Methode bereitet, wird durch Destillation mit Wasserdampf oder durch Krystallisation aus Petroleumäther gereinigt. Es bildet dicke, farblose Krystalle, schmilzt bei 46 bis 47° und siedet bei 223,5°. — *Diäthylmalonitril*, $(C_2H_5)_2C(CN)_2$, ist von schwach campherartigem Geruch, schmilzt bei 44 bis 45°, siedet bei 195 bis 195,5° und verflüchtigt sich allmählich schon bei gewöhnlicher Temperatur. Es ist fast unlöslich in Wasser, leicht löslich in den organischen Lösungsmitteln. — *Dimethylmalonitril*, $(CH_3)_2C(CN)_2$, schmilzt bei 31 bis 32°, siedet bei 169,5° und sublimirt bei gewöhnlicher Temperatur in dünnen Nadeln an die Gefäſswände. — Durch Reduction der bisubstituirten Malonitrile mit Natrium und Alkohol konnten dialkylirte Trimethylendiamine nicht erhalten werden. Dibenzylmalonitril gab bei dieser Behandlung 1. Dibenzylcyanacetamid, $(C_7H_7)_2C(CN)CONH_2$, durch Aufnahme von Wasser entstanden; 2. Dibenzylacetamid[1]), $(C_7H_7)_2CH.CONH_2$, durch gleichzeitige Abspaltung eines Cyans gebildet; 3. β-Dibenzyläthylamin, $(C_7H_7)_2CH.CH_2NH_2$. Letztere Basis bildet sich nach der Gleichung $(C_7H_7)_2C(CN)_2 + 6H + C_2H_5ONa = (C_7H_7)_2CH.CH_2NH_2 + NaCN + C_2H_5OH$. Das *β-Dibenzyläthylamin* wurde zum Vergleich auch durch Reduction von Dibenzylacetonitril[2]) dargestellt. Es ist eine dicke, giftige Flüssigkeit von lauchartig ammoniakalischem Geruch und giebt, obwohl primär, mit alkoholischem Kali und Chloroform keine Carbylaminreaction. Das *Hydrochlorid*, $(C_7H_7)_2CH.CH_2.NH_3Cl$, krystallisirt in langen, seidenartigen Nadeln, schmilzt bei 189 bis 190° und löst sich leicht in kochendem Wasser. Das *Platindoppelsalz*, $[(C_7H_7)_2C_2H_3.NH_3]_2PtCl_6$, krystallisirt aus siedendem Wasser in glänzenden, goldgelben Blättchen, die bei 216 bis 218° unter Zersetzung schmelzen.

R. Walther: Zur Darstellung von Cyanamid[3]). — 20 g Schwefel-

[1]) JB. f. 1888, 701. — [2]) Ber. 25, 3028. — [3]) J. pr. Chem. [2] **54**, 510—512.

harnstoff wurden in 360 ccm Kalilauge, enthaltend 59,7 g KOH, gelöst und allmählich mit 215 ccm Bleiacetatlösung, enthaltend 107,5 g Bleiacetat, versetzt. In Filtraten vom Schwefelblei enthaltenes Cyanamid wurde als Silbersalz isolirt und gewogen; die Ausbeute quantitativ. Die Isolirung des freien Cyanamids ist umständlich und mit Verlust verbunden. Der Körper ist explodirbar, gegen Alkalien ziemlich beständig, in wässrig essigsauren Lösungen Monate lang haltbar.

G. Errera. Reduction des Dipropylmalonitrils [1]). — Sie verläuft analog der vorstehend beschriebenen. Als Hauptproducte entstanden Dipropylacetamid und β-Dipropyläthylamin, welche durch Dampfdestillation getrennt wurden. Das *Dipropylacetamid*, $(C_3H_7)_2CH.CONH_2$, krystallisirt aus wässrigem Alkohol in glänzenden, weifsen Nädelchen; es schmilzt bei 123 bis 124°, löst sich äufserst leicht in Alkohol, leicht in Aether, schwer in Wasser. — Das *β-Dipropyläthylamin* oder *4^1-Amino-4-methylheptan*, $(C_3H_7)_2CH.CH_2NH_2$, ist eine unangenehm lauchartig riechende Flüssigkeit, siedet bei 167°, löst sich wenig in Wasser und mischt sich in allen Verhältnissen mit Alkohol und Aether. Das *Hydrochlorid* ist eine wachsartige, im Exsiccator erhärtende Masse, sehr leicht löslich in Wasser, Alkohol, Aether, löslich in Benzol. Das *Platindoppelsalz*, $(C_8H_{17}NH_3)_2PtCl_6$, krystallisirt aus siedendem Wasser in goldgelben Blättchen und schmilzt bei 211° unter Zersetzung. Das *Benzoylderivat*, $C_8H_{17}.NH.CO.C_6H_5$, bildet nadelförmige Kryställchen, die bei 66 bis 67° schmelzen, sich nicht in Wasser, sehr leicht in Alkohol, Aether, Benzol und Petroleumäther lösen.

A. F. Holleman. Bemerkungen über die Fulminate [2]). — 1 Liter Wasser löst bei 12° 0,693 g und 0,710 g, bei 49° 1,7835 g und 1,7381 g *Quecksilberfulminat* (durch Lösen in Cyankalium und Fällen mit Salzsäure gereinigt), ferner bei 13° 0,075 g, bei 30° 0,180 g *Silberfulminat*. — Beim Verdunsten einer Natriumfulminatlösung [3]) in einer Silberschale im Exsiccator wurden Krystalle eines Doppelsalzes, NaCNO.AgCNO, erhalten, ein Beweis, dafs Natriumfulminat gleich den Alkalicyanüren Silber zu lösen im Stande ist.

C. Marie und R. Marquis. Ueber eine neue Bildungsweise von Nitroprussidverbindungen [4]). — Während salpetrige Säure

[1]) Gazz. chim. ital. 26, II, 244—248. — [2]) Rec. trav. chim. Pays-Bas 15, 159—160. — [3]) Ehrenberg, J. pr. Chem. 32, 230. — [4]) Compt. rend. 122, 473—474.

Ferricyanate zu Ferrocyanaten reducirt, wandelt sie Ferrocyanate in Nitroprussidverbindungen um, nach der Gleichung: $Fe(CN)_6K_4 + NO_2H = Fe(CN)_5(NO)K_2 + KCN + KOH$. Man verfährt in der Weise, dafs in die gemischte Lösung von Ferrocyanat und Natriumnitrit unter Erwärmen Kohlensäure eingeleitet wird. Bei Anwendung von Ferrocyanaten der Alkalimetalle zersetzt das gleichzeitig entstehende Alkalicarbonat das Nitroprussidsalz zum Theil wieder. Eine vollständige Umwandlung in Nitroprussidsalz wird jedoch ermöglicht bei Anwendung von Ferrocyancalcium, da in diesem Falle das entstehende Carbonat unlöslich ist.

Heinrich Aufschläger. Ueber das Verhalten stickstoffhaltiger organischer Körper gegen Mehrfachschwefelkalium bei höherer Temperatur [1]). — Die Beobachtung von Erdmann und Marchand, dafs sich beim Ueberleiten von Stickstoff über ein glühendes Gemenge von Kaliumsulfat enthaltendem Kaliumcarbonat mit Zuckerkohle Spuren von Rhodankalium bilden, konnte bestätigt werden. Weit erheblichere Mengen von Rhodankalium werden gebildet, wenn man stickstoffhaltige organische Substanzen mit beiläufig der doppelten Menge von Mehrfach-Schwefelkalium im Kugelröhrchen oder Porcellantiegel zur Rothgluth erhitzt. Ist die Substanz sehr flüchtig, so leitet man zweckmäfsig den Dampf derselben, bezw. den ihrer Zersetzungsproducte, über Mehrfachschwefelkalium, das in einer schwer schmelzbaren Glasröhre bis zur schwachen Rothgluth erhitzt ist. Das gebildete Rhodankalium wird nachgewiesen, indem man das erkaltete Reactionsgemisch in Wasser löst, und aus dem Filtrat die löslichen Sulfide mit Zinksulfat unter Zusatz von etwas Natronlauge ausfällt. Das Filtrat vom Schwefelzink wird mit einer Lösung von Kupfersulfat versetzt, wonach sofort oder nach einiger Zeit ein weifser Niederschlag von Kupferrhodanür entsteht. Derselbe wird abfiltrirt und auf dem Filter mit verdünnter Eisenchloridlösung übergossen, wodurch eine tief purpurrothe Lösung entsteht, die beim Erhitzen ihre Farbe nicht verändert. Gegen 60 organische stickstoffhaltige Körper der verschiedensten Constitution, sowie auch einige anorganische Stickstoffverbindungen gaben die Rhodanreaction. Es läfst sich daher die Ueberführung des Stickstoffs in Rhodan als eine allgemeine Reaction stickstoffhaltiger Körper auffassen. Bei einem mit Harnstoff angestellten quantitativen Versuch wurden rund 10 Proc. der theoretischen Menge an Rhodankalium gebildet.

Giacomo Ponzio. Ueber die Bereitung der aliphatischen

[1]) Zeitschr. anal. Chem. **35**, 314—318.

Senföle und über ihr Verhalten zu Schwefelwasserstoff[1]. — Die Hofmann'sche Reaction zur Darstellung der Senföle erfolgt nach den Gleichungen: 1. $2 RNH.CS_2.NH_3R + HgCl_2 = (RNH.CS_2)_2Hg + 2 RNH_3Cl$; 2. $(RNH.CS_2)_2Hg = HgS + 2 RN:CS + H_2S$. Die Theorie verlangt also auf 4 Mol. Amin 1 Mol. Quecksilberchlorid. Doch hat A. W. Hofmann[2] schon erkannt, dafs man bei Anwendung der doppelten Menge Sublimat (1 Mol. auf 2 Mol. Amin) eine bessere Ausbeute erhält. In letzterem Falle verbindet sich die Hälfte des Quecksilberchlorids mit dem Alkylammoniumchlorid zu dem Doppelsalz $(RNH_3Cl)_2.HgCl_2$, das sich zugleich mit dem alkyldithiocarbaminsauren Quecksilberoxyd niederschlägt und dann durch den Schwefelwasserstoff zerlegt wird. Das überschüssige Sublimat verhindert also die Entbindung von Schwefelwasserstoff (wofür allerdings Salzsäure frei wird). Verfasser beobachtete, wie früher schon O. Hecht[3], dafs bei der Verwendung der theoretischen Menge Quecksilberchlorid neben Senföl eine erhebliche Menge des symmetrisch dialkylirten Thioharnstoffs, $CS(NHR)_2$, entstand. In systematischer Untersuchung wurden fünf Amine (Propyl-, Isobutyl-, Isoamyl-, Heptyl- und Isoundecylamin) in Senföle übergeführt, sowohl mit der theoretischen als mit der doppelten Quantität Sublimat. Im ersteren Falle betrug die Ausbeute an Senföl in keinem Falle mehr als 40 Proc. der theoretischen Menge; es bildete sich davon um so weniger und um so mehr Thioharnstoff, je gröfser das Molekulargewicht des Amins war. Im letzteren Falle wurden über 90 Proc. Senföl erhalten, und Thioharnstoff entstand gar nicht; auch waren die Senföle viel reiner. Die Vermuthung, dafs der Schwefelwasserstoff die Senföle in Thioharnstoffe verwandeln könne nach der Gleichung $2 RN:CS + H_2S = (RNH)_2CS + CS_2$, wurde durch den Versuch bestätigt. Als Aethyl-, Isobutyl-, sowie Heptylsenföl in wässriger Suspension unter Kochen am Rückflufskühler mit Schwefelwasserstoff behandelt wurden, waren sie nach einigen Stunden vollständig in Thioharnstoffe verwandelt. — Der Abhandlung sind noch folgende neue, oder von bisherigen abweichende Angaben zu entnehmen. Der Siedepunkt des Isobutylsenföls wird zu 167 bis 168°, der des Isoamylsenföls zu 188 bis 189° angegeben; das Isoundecylsenföl siedet unter 17 mm Druck bei 163 bis 164°. Das *Heptylsenföl*, $C_7H_{15}N:CS$, ist eine farblose, leicht bewegliche, schwach unangenehm riechende Flüssigkeit, leichter als Wasser

[1]) Gazz. chim. ital. **26**, I, 323—327. — [2]) JB. f. 1868, 657; f. 1874, 810. — [3]) JB. f. 1890, 745.

und siedet unter 732,9 mm Druck bei 238°. Der *Diheptylthioharnstoff*, $CS(NHC_7H_{15})_2$, krystallisirt in glänzenden Blättern, schmilzt bei 58 bis 59°, löst sich ziemlich leicht in warmem Wasser, Alkohol und Petroleumäther, gar nicht in Aether, Aceton und Benzol.

Ernst Haupt. Wie beeinflussen organische Basen die Reaction des Harns und seine Lösungsfähigkeit für Harnsäure [1]? — Ernst Haupt ist zu dem Resultate gekommen, dafs diese Basen den Körper unzersetzt passiren und ihre Rolle der harnsäurelösenden Mittel vollkommen ausfüllen können.

B. Laquer. Ueber die Krüger-Wulff'sche Methode der Alloxurkörperbestimmung [2]. — B. Laquer verhält sich dieser Methode gegenüber sehr skeptisch und betont, dafs in der Gröfse der Ausscheidungen der Alloxurkörper im Harn noch keineswegs ein Mafsstab für die Gröfse der Bildung der Alloxurkörper im Organismus oder des Zerfalles des Kerneiweifses erblickt werden könne.

Carl Goldschmidt. Ueber die Einwirkung von Formaldehyd auf Harnstoff [3]. — Carl Goldschmidt hat durch *Einwirkung von Formaldehyd auf salzsauren Harnstoff* eine Verbindung erhalten, die aus 2 Mol. Harnstoff und 3 Mol. Formaldehyd, unter Austritt von 2 Mol. Wasser, entstanden ist. Fällung soll quantitativ sein. Constitution ist noch nicht ermittelt. Analysenzahlen sprechen für die empirische Formel $C_5H_{10}N_4O_3$.

B. Tollens. Ueber den Methylen-Harnstoff [4]. — B. Tollens äufsert seine Vermuthung, dafs die von Carl Goldschmidt dargestellte Verbindung $C_5H_{10}N_4O_3$ [5] mit dem *Methylenharnstoff*, der von seinem Mitarbeiter Hölzer [6] dargestellt wurde, im Zusammenhange steht.

M. Nencki, J. Pavlow und J. Zaleski. Ueber den Gehalt des Blutes und der Organe an Ammoniak und über die Bildung des Harnstoffs bei Säugethieren [7]. — M. Nencki, J. Pavlow und J. Zaleski haben Bestimmungen des Ammoniaks im Blute und in verschiedenen Organen der normalen Thiere und solcher, bei denen die Leber aus dem allgemeinen Kreislaufe ausgeschaltet wurde, unternommen. Die Resultate ihrer Untersuchungen sind in der nebenstehenden Tabelle zusammengestellt.

---

[1]) Chem. Centr. 67, II, 48; Diss. Berlin 1895. — [2]) Daselbst, S. 1065—1066; Centrbl. f. innere Medic. 17, 1129—1133. — [3]) Ber. 29, 2438—2439. — [4]) Ber. 29, 2751—2752. — [5]) Ber. 29, 2438. — [6]) Ber. 17, 659. — [7]) Chem. Centr. 67, I, 258—259; Arch. des sc. biolog. St. Pétersb. 4, 197—224.

Gehalt an Ammoniak in Milligrammen pro 100 g Organ	Arterielles Blut	Blut der Vena cava	Pfortaderblut	Blut der Vena hepatica	Blut der Vena pancreatica	Blut der Vena mesenterica	Blut der Vena gastrica	Blut der Vena haemorrhoidalis	Lymphe	Leber	Pankreas	Milz	Muskel	Gehirn	Niere	Lunge	Magenschleimhaut	Mageninhalt	Darmschleimhaut	Darminhalt
Bei Hunden nach Fleischfütterung . .	1,5	2,1	5,1	1,4	11,2	6,7	6,7	5,7	0,57	24,0	10,6	14,8	19,4	10,7	20,3	1,1	47,0	16,9	31,2	35,0
Bei Hunden nach dem Hunger	0,38	2,8	—	—	0,25	1,2	—	—	—	7,3	2,6 6,0	—	0,7 4,6	—	—	—	21,5	—	16,2	—
Bei Hunden, welche mit Milch und Brot ernährt wurden . .	2,7	—	—	—	—	—	—	—	—	7,6	9,1	9,1	11,3	5,5	12,3	—	16,0	3,4	9,4	29,0
Beim Schaf	1,1	2,9	3,3	—	—	—	—	—	0,45	12,1	4,1	—	5,5	—	10,6	—	11,1	6,5	7,2	15,5
Beim Kaninchen . . .	1,4	—	—	—	—	—	—	—	—	4,2	—	—	5,3	—	—	—	8,5	3,2	—	—
		Blutserum													Graue Gehirn-S.				Weifse Gehirn-S.	
Beim Pferd		2,2		—	—	—	—	—	—	21,6	—	7,7	—		8,3		—		5,9	

An der Hand dieser Zahlen gewinnen die früheren Untersuchungen von Nencki und seiner Schüler an Bedeutung. Nencki hat gezeigt, dafs bei Ausschaltung der Leber die Harnstoffbildung herabgesetzt ist und dafür grofse Mengen Ammoniak im Harne auftreten. In Folge der Unfähigkeit solcher Thiere, aus carbaminsaurem Ammoniak Harnstoff aufzubauen, wirkt die reichliche Verfütterung von stickstoffhaltiger Nahrung oder Ammoniaksalzen giftig. In solchem Falle bewirkt der gröfste Theil des Stickstoffs, welcher normaler Weise in der Leber zu Harnstoff umgewandelt wird, die Vergiftungserscheinungen in Form von Ammoniak.

M. Klar. Urea pura[1]). — M. Klar beschreibt die Eigenschaften, welche chemisch reiner *Harnstoff* haben mufs.

Franz Hofmeister. Ueber die Bildung des Harnstoffs durch Oxydation[2]). — Zur Ausführung seiner interessanten Untersuchungen wurde Franz Hofmeister durch die bisherigen Ergebnisse der anderen Autoren angeregt. Schultzen und Nencki zeigten, dafs der Stickstoff verfütterter Amidosäuren fast ganz als Harnstoff ausgeschieden wurde. Andererseits aber hat Drechsel bewiesen, dafs aus Eiweifs durch Hydrolyse nur ein kleiner Theil des Stickstoffs als Harnstoff abgespalten wird. — Hofmeister hat durch Oxydation mit Permanganat aus einer grofsen Reihe einfacher und complicirter Körper oft beträchtliche Mengen Harnstoff erhalten. Er hat die Substanz in wässriger Lösung unter Zugabe von Ammoniak und Ammonsulfat mit Kaliumpermanganat, deren Menge nahezu ausreichte, die betreffenden Stoffe in Kohlensäure, Wasser und Harnstoff überzuführen, vermischt. Die Entfärbung der Chamäleonlösung fand nach einer Viertelstunde bis mehreren Tagen statt. Aus der erhaltenen Flüssigkeit wurde Harnstoff abgeschieden und entweder mikro- oder makrochemisch nachgewiesen. Harnstoff war nachweisbar bei Verwendung von Cyanwasserstoff, Rhodanwasserstoff, Formamid, Glycocoll, Oxaminsäure, Asparaginsäure, Asparagin, Leucin, Gelatine, Eieralbumin, Methylalkohol, Aethylenglycol, Glycolsäure, Aceton, Milchsäure, Aepfelsäure, Weinsäure und Pyrogallol. Dabei lieferten 10 g Glycocoll 3 g Harnstoffnitrat, Oxaminsäure 0,7 g, Weinsäure 0,35 g, Leucin 0,4 g, Eieralbumin ca. 0,25 g. Kein Harnstoff war nachweisbar bei Verwendung von Aethylamin, Acetonitril, Acetamid, Oxamid, Succinamid, Formaldehyd, Ameisensäure, Kohlensäure, Aethylalkohol, Acetaldehyd, Essigsäure, Glyoxal-, Propion-, Malon-,

[1]) Chem. Centr. H. 67, 2, 714; Pharm. Centr. 37, 550—553. — [2]) Chem. Centr. 67, II, 389—390; Arch. exp. Pathol. u. Pharmak. 37, 426—444.

Glycerin-, Butter-, Bernsteinsäure und Traubenzucker. Aus diesen Versuchen hat sich ergeben, dafs die oxydative Synthese des Harnstoffes durch Zusammentreten entstandener NH_2- und CO-Gruppen geschieht, so dafs auch stickstofffreie Substanzen mit Hülfe des Ammoniaks Harnstoff bilden können. Die Versuche zeigen, dafs an Kohlenstoff gebundene Methyl- und Carboxylgruppen, $CH_3-C\equiv$ und $\equiv C-COOH$, keinen Harnstoff bilden können, dafs die Gruppen $-CH.NH_2-COOH$ und $-CHOH-COOH$ sehr leicht Harnstoff liefern, und dafs die Gruppen $-CN$ und $-CH_2OH$ nur in den einfachsten Kohlenstoffverbindungen befähigt sind, die zur Entstehung von Harnstoff nöthige CO-Gruppe zu liefern. Bemerkenswerth ist es, dafs die Resultate der Thierfütterung mit dem chemischen Experimente übereinstimmen. Die Annahme einer oxydativen Synthese im Thierkörper macht die Voraussetzung einer besonderen Fähigkeit der Leber, Harnstoff zu bilden, unnöthig, da erwiesen ist, dafs die Leber Fettkörper besonders intensiv oxydirt.

Th. v. Gorski. Ueber einige Formylharnstoffderivate [1]. — Th. v. Gorski hat einige *Formylharnstoffverbindungen* mit Säuren dargestellt. *Formylmalonursäure*, $CHO.NH.CO.NH.CO.CH_2.COOH$, schmilzt unter Aufschäumen bei 189 bis 199°. *Formylsuccinursäure*, analog constituirt, schmilzt bei 136 bis 138°. *Formyloxalursäure*, $CHO.NH.CO.NH.CO.COOH + 3H_2O$, schmilzt bei 175°. Bei Anwendung von Aepfelsäure ist *formylmalursaures Ammonium*, $CHO.NH.CO.NH.CO.CH(OH)CH_2.COONH_4 + H_2O$, entstanden. Aus diesem Salze wurde auch *Formylmalursäure* dargestellt. *Formylracemursäure* schmilzt bei 256°.

Hugo Schiff. Benzalbiuret und verwandte Verbindungen [2]. — Im Laboratorium von Hugo Schiff hat vor einigen Jahren P. Briginelli [3]) *Benzalbiuret*, $NH(CONH)_2CH.C_6H_5$, und *Trigensäure*, $NH(CONH)_2CH.CH_3$, dargestellt. Zu Gunsten der obigen Formeln sprechen verschiedene Thatsachen. Um gute Ausbeute an Benzalbiuret zu erhalten, erhitzt man Harnstoff und Benzaldehyd zu gleichen Gewichten mit einander. Gegen 200° entsteht der bei dieser Temperatur schmelzende *Benzaldiharnstoff*, $C_7H_6(NH.CONH_2)_2$, welcher dann unter Ammoniakverlust in Benzalbiuret übergeht. Das aus Wasser umkrystallisirte Benzalbiuret schmilzt bei 272 bis 273°. Bei der Alkylirung gelingt nur die Einführung eines einzigen Alkyls, wenn man das Benzalbiuret mit Kali und Jodalkylen einige Stunden am Rückflufskühler

[1]) Ber. 29, 2046—2050. — [2]) Ann. Chem. 291, 367—377. — [3]) Ber. 27, 2273.

erhitzt. Das *Methylbenzalbiuret*, aus Wasser umkrystallisirt, bildet kleine, farblose, prismatische Nadeln, welche bei 238° schmelzen, in Alkohol löslich, in Aether dagegen fast unlöslich sind. *Aethylbenzalbiuret*, $C_2H_5.N(CONH)_2C_7H_6$, schmilzt bei 250°. Wenn man eine mäfsig concentrirte alkoholische Lösung von Methylharnstoff mit Benzaldehyd versetzt und einige Tropfen concentrirter Salzsäure zufügt, so erstarrt das Gemisch zu einer Krystallmasse von *Benzalbismethylharnstoff*, $C_7H_6(NH.CO.NH.CH_3)_2$. Beim Ueberhitzen bildet sich, unter Abgabe von Methylamin, das *Methylbenzalbiuret*, was die oben angegebene Formel des Benzalbiurets bestätigt. Wird Methylharnstoff direct mit Benzaldehyd bis gegen 220° erhitzt, dann destillirt der Benzaldehyd unverändert und bildet sich *Dimethylcyanursäure*, $NH(CO)_2=(NCH_3)CO$, deren platte Nadeln bei 220,5° schmelzen. Bei der Einwirkung von *Harnstoff* auf *Chlorkohlensäureäther* wird, gegenüber den Angaben von Wilm und Wischin[1]), nur eine aufserordentlich kleine Ausbeute des *Allophansäureäthers*, vielmehr dagegen *Cyanursäure* und *Salmiak* erhalten. Hugo Schiff bespricht weiter die Bildung der *Cyanursäure* aus *Harnstoff* und *Carbonylchlorid* und die Eigenschaften der genannten Säure. Gegenüber den in den Lehrbüchern aufgeführten Angaben ist ein Theil der wasserfreien Cyanursäure bei mittlerer Temperatur in etwa 800 Thln. Wasser löslich.

A. Ostrogovich. Acetyl- und Benzoylbiuret[2]). — A. Ostrogovich erhielt aus Harnstoff und Acetylurethan das *Acetylbiuret*, $(NHC_2H_3O)CO(NH.CO.NH_2)$[3]). Dieselbe Verbindung wurde folgendermafsen erhalten: 4 g entwässertes Biuret und 5 ccm Acetylchlorid wurden sechs Stunden lang im Einschlufsrohre auf 100° erhitzt. Die Ausbeute betrug etwa 75 Proc. der berechneten Menge. Die Verbindung krystallisirt in perlmutterglänzenden, abgeplatteten Nadeln und schmilzt bei 193 bis 193,5°, löst sich leicht in Wasser, Alkohol und Essigäther und wenig in Aether. Die Versuche, dieselbe Verbindung durch Einwirkung von Ammoniak auf *Acetylallophansäureäther*[4]) zu bereiten, führten nicht zu günstigen Resultaten. Wenn 2 g Biuret und 2,3 ccm Benzoylchlorid etwa drei Stunden lang im Einschmelzrohre auf 130 bis 135° erhitzt werden, so bekommt man das *Benzoylbiuret* in der Ausbeute von 65,7 Proc. der berechneten Menge. Es ist in gewöhnlichen Lösungsmitteln sehr wenig löslich und schmilzt bei

---

[1]) Ann. Chem. 147, 155. — [2]) Daselbst 291, 377—380. — [3]) Daselbst 288, 318. — [4]) M. Seidel, J. pr. Chem. [2] 32, 273.

228 bis 230°, giebt keine Biuretreaction mehr und besitzt die Formel $(C_7H_5O.NH)CO(NH.CO.NH_2)$.

Hugo Schiff und A. Ostrogovich. Uramide, Urethane und Oxamäthane der p- und m-Phenylendiamine[1]. — Hugo Schiff und A. Ostrogovich haben, unter Anwendung von Natriumacetat, *Uramide, Urethane* und *Oxamäthane der p- und m-Phenylendiamine* dargestellt. 100 g Dichlorhydrat des p-Phenylendiamins und 45 g wasserfreies Natriumacetat werden in genügender Menge siedenden Wassers gelöst und vier Stunden gekocht; beim Erkalten krystallisirt das Chlorhydrat des Monoacetylphenylendiamins, $C_6H_4(NH.C_2H_3O)(NH_2.HCl)$, welches durch das Zusammenreiben mit concentrirter Sodalösung zersetzt wird. Wenn man für 100 g Dichlorhydrat 90 Thle. Natriumacetat (2 Mol.) verwendet, so bildet sich ebenfalls nur das Monoacetylderivat, welches sich in diesem Falle sogleich als freie Base abscheidet. *Monoacetylphenylendiamin* bildet farblose Nadeln, welche bei 162 bis 162,5° schmelzen. Das Bisulfat der Acetylbase, $C_6H_4(NH.C_2H_3O)(NH_2.SH_2O_4)$, ist sehr löslich in Wasser und Alkohol, nicht in Benzol und Chloroform; es schmilzt gegen 285°. Zur Darstellung des *Acetamidoparaphenylurethans*, $(1)CH_3.CO.NH.C_6H_4.NH.COO.C_2H_5(4)$, werden 2 Mol. Acetylphenylendiamin mit 1 Mol. Chlorkohlensäureäther und mit trocknem Aether zuerst in der Kälte gemischt, dann nach ein paar Stunden auf dem Wasserbade am Rückflusskühler erhitzt. Die erhaltenen Krystalle schmelzen bei 202,5° und sind in Wasser kaum löslich. Beim Verseifen mit Salzsäure erhält man *salzsaures Amidophenylurethan*, welches bei 242 bis 244° schmilzt und in Wasser und Alkohol sehr löslich ist. Bei Einwirkung von Chlorkohlensäureäther auf p-Phenylendiamin entsteht *Phenylendiurethan*, $C_6H_4(NH.CO.OC_2H_5)_2$, welches bei 196 bis 196,5° schmilzt. Aus seinem Chlorhydrat wurde das *Amidophenylurethan*, $NH_2.C_6H_4.NH.CO.OC_2H_5$, erhalten. Wenn man zur wässrigen Lösung von drei Theilen salzsaurem Acetylphenylendiamin die Lösung von zwei Theilen Kaliumcyanat hinzufügt, so bildet sich *Acetamidophenylharnstoff*, welcher bei 354° schmilzt, in Wasser und Alkohol unlöslich, wohl aber in Aether oder Benzol löslich ist. Aus dem Acetamidophenylharnstoff erhält man *salzsauren Amidophenylharnstoff*, aus welchem mit Natronhydrat der Amidophenylharnstoff, der bei 129 bis 130° schmilzt, erhalten wird. Durch Schmelzen von Acetylphenylendiamin mit Harnstoff erhält man den *Bis(acetamidophenyl)harnstoff*, CO(NH

[1]) Ann. Chem. **293**, 371—388.

$.C_6H_4.NH.C_2H_3O)_2$, welcher bei 344° schmilzt und nach zehn Minuten langem Erhitzen mit Salzsäure und Wasser den ***Bisamidophenylharnstoff***, $CO(NH.C_6H_4.NH_2)_2$, bildet. Diese Verbindung sublimirt leicht, geschmolzen ist sie aber nicht erhalten. Aus salzsaurem Amidophenylurethan und Kaliumcyanat entsteht *Uramidophenylurethan*, $H_2N.OC.HN.C_6H_4.NH.CO.O.C_2H_5$. Aus Amidophenylurethan und Oxaläther entsteht *Urethanophenyloxamäthan*, $C_2H_5O.CO.NH.C_6H_4.NH.C_2O_2.OC_2H_5$. Wird Urethanophenyloxamäthan mit alkoholischem Ammoniak versetzt, so bildet sich eine pulverige Masse von *Urethanophenyloxamid*, $C_2H_5O.CO.NH.C_6H_4.NH.C_2O_2.NH_2$. In ähnlicher Weise wird mittelst Anilin das *Urethanophenyloxanilid*, (1) $C_2H_5O.CO.NH.C_6H_4.NH.C_2O_2.NH.C_6H_5$ (4), erhalten. Das isomere *Uramidophenyloxamäthan*, (1) $NH_2.CO.NH.C_6H_4.NH.C_2O_2.OC_2H_5$ (4), wurde aus Amidophenylharnstoff durch Erhitzen mit Oxaläther erhalten. Aus dieser Verbindung erhält man leicht das *Uramidophenyloxamid*, (1) $NH_2.CO.NH.C_6H_4.NH.C_2O_2.NH_2$ (4). Die den beschriebenen p-Verbindungen analogen Verbindungen des m-Phenylendiamins wurden nicht alle erhalten, und überhaupt gehen die Reactionen hier nicht so glatt. Gelegentlich dieser Versuche wurde auch die bereits von Klusemann[1]) beschriebene *m-Amidophenyloxamsäure*, $\overset{(1)}{N}H_2.C_6H_4.\overset{(3)}{N}H.C_2O_2.OH$, erhalten. Mit Salzsäure verbindet sich diese Säure zum Chlorhydrat und mit weingeistigem Kali bildet sie *Kaliumamidophenyloxamat*. Wird dieses Salz mit Harnstoff drei Stunden lang auf 130°, zuletzt bis 145° erhitzt und nach dem Erkalten Salzsäure zugegeben, so scheidet sich die *Uramidophenyloxamsäure*, (1) $NH_2.CO.NH.C_6H_4.NH.C_2O_2.OH$ (3), aus. Acetyl-m-phenylendiamin mit Oxaläther giebt *m-Phenylendioxamsäure*, $C_6H_4(NH.C_2O_2.OH)_2$ (1 : 3).

P. Cazeneuve. Sur un nouveau mode de préparation synthétique de l'urée et des urées composées symétriques[2]). — Cazeneuve giebt ein *Verfahren zur synthetischen Darstellung des Harnstoffs* aus dem Guajakolcarbonat an. 26 g vom Guajakolcarbonat werden in 150 ccm ammoniakalischem Weingeist (Alkohol von 93° mit Ammoniak gesättigt) eingebracht. Schon bei gewöhnlicher Temperatur lösen sich die Krystalle auf unter Bildung von Harnstoff und Regenerirung des Guajakols. Nach demselben Princip hat er Anilinharnstoffderivate des o- und p-Toluidins dargestellt. Cazeneuve vermuthet, dafs nach dieser Methode

[1]) Ber. 7, 1263. — [2]) Compt. rend. 122, 999—1000.

verschiedene Aminderivate des Harnstoffs leicht erhalten werden können.

P. Cazeneuve et Moreau. Sur quelques urées aromatiques symétriques [1]). — Cazeneuve und Moreau haben nach derselben Methode *Diphenylharnstoff* dargestellt und gefunden, dafs er in kaltem Alkohol und Aether schwer löslich ist, bei 234 bis 235° schmilzt und bei 245° sich verflüchtigt, was den früheren Angaben widerspricht (Schmelzpunkt 205° nach Hofmann und 225° nach Willm und Wischin [2]). Sie haben auch *Di-p-tolyl-* und *Di-o-tolylharnstoff* dargestellt. Die erste von diesen Verbindungen, $CO(\overset{(1)}{N}H.C_6H_4.\overset{(4)}{C}H_3)_2$, bildet blendend weifse Krystalle vom Schmelzpunkt 244 bis 245°, die in Wasser, Aether, Chloroform und Benzin unlöslich, in siedendem Alkohol aber löslich sind. Die zweite Verbindung krystallisirt in prachtvollen weifsen Krystallen, die bei 219 bis 220° schmelzen, in Wasser und Benzin unlöslich, wenig löslich in Aether, löslich in heifsem Alkohol und Chloroform sind. Diese Verbindung besitzt die Formel $CO(\overset{(1)}{N}H.C_6H_4.\overset{(2)}{C}H_3)_2$. Man wird ganz bestimmt nach dieser Methode auch den Di-m-tolylharnstoff darstellen können.

Icilio Guareschi. Alcune osservazioni sulla difenilurea e sulle ditoliluree [3]). — In einem Aufsatze *über Diphenylharnstoff und Ditolylharnstoffe* bezweifelt Icilio Guareschi die Angaben von Cazeneuve und Moreau [4]), welche sich auf diese Verbindungen beziehen.

Augustus E. Dixon. Acidic Thiocarbimides, Thioureas, and Ureas [5]). — In der Arbeit von Dixon und Doran [6]) wurde eine allgemeine Methode zur Darstellung der Acidylthiocarbimide angegeben. Bei der Erwärmung von Propionsäure-, Isobuttersäure- und Phenylessigsäurechloriden in wasserfreiem Benzol mit Rhodanblei wurden die entsprechenden Acidylthiocarbimide erhalten. Sie sind sehr reactionsfähig, besitzen einen stechenden charakteristischen Geruch, reagiren leicht mit den Alkoholen, mit Phenylhydrazin, mit Ammoniak und mit den primären und secundären Aminen unter Bildung von acidylirten Thiocarbimiden oder Thioharnstoffen. Folgende *acidylirten Thiocarbimide, Thioharnstoffe und Harnstoffe* hat Augustus E. Dixon nach dieser Methode dargestellt und beschrieben: *ab-Propionylphenylthiocarbamid*, C_2H_5

---

[1]) Compt. rend. **122**, 1130—1131. — [2]) Dictionnaire de Wurz II, 880. — [3]) Ann. chim. farm. **24**, 293—296. — [4]) Compt. rend. **122**, 1130. — [5]) Chem. Soc. J. **69**, 855—869. — [6]) Trans. **68**, 565.

$.CO.NH.CS.NH.C_6H_5$, welches bei 129 bis 130° schmilzt. In kalter Kalilauge löst es sich unter Zersetzung. Unter Wirkung von Silbernitrat bildet sich *Propionylphenylharnstoff*, $C_2H_5.CO.NH.CO.NH.C_6H_5$. Dieselbe Verbindung hat Kühn[1]) aus dem Phenylisocyanat und Propionamid erhalten. *a-b-Propionyl-o-tolylthiocarbamid*, $C_2H_5.CO.NH.CS.NH.C_6H_4.CH_3$, schmilzt bei 143 bis 144°. Die entsprechende Metaverbindung schmilzt bei 86 bis 87° und die Paraverbindung bei 127,5 bis 128,5°. *n-Propionyl-v-methylphenylthioharnstoff*, $C_2H_5.CO.N:C(SH).N(CH_3)C_6H_5$, schmilzt bei 68 bis 69°. *n-Propionyl-v-phenylbenzylthioharnstoff* schmilzt bei 101 bis 102°. *α-Propionyl-β-phenylthiosemicarbazid*, $C_2H_5.CO.NH.CS.NH.NH.C_6H_5$, schmilzt bei 155 bis 156°. *a-b-Isobutyrylphenylthiocarbamid*, $C_3H_7.CO.NH.CS.NH.C_6H_5$, schmilzt bei 128,5 bis 129,5°. *a-b-Isobutyryl-o-tolylthiocarbamid*, $C_3H_7CO.NH.CS.NH.C_6H_4.CH_3$, schmilzt bei 136 bis 137° und giebt mit Silbernitrat den entsprechenden Harnstoff. *a-b-Isobutyryl-α-naphtylthiocarbamid*, $C_3H_7.CO.NH.CS.NH.C_{10}H_7$, schmilzt bei 167,5 bis 168,5°. *a-b-Phenacetylphenylthiocarbamid*, $C_6H_5.CH_2.CO.NH.CS.NH.C_6H_5$, schmilzt bei 109 bis 110°. In der Phenacetylreihe wurden auch die entsprechenden Tolyl- und Benzylverbindungen dargestellt.

Guido Pellizzari[2]). Recerche sulla guanidina. V. Nuovi derivati dell' amidoguanidina. — Bei der Fortsetzung früherer Arbeiten[3]) wurden folgende *Derivate des Amidoguanidins* dargestellt und untersucht: *Benzylidenamidophenylguanidin*, dessen Nitrat, Pikrat und Chloroplatinat, *Benzylidenamido-p-tolylguanidin* und dessen Nitrat.

M. Toppelius und H. Pommerehne[4]). Ueber Kreatinine verschiedenen Ursprungs. — Durch vergleichende Untersuchung des *Harnkreatinins*, des *Fleischkreatinins*, des *synthetischen Kreatinins* und des aus Harnkreatin dargestellten Kreatinins wurde die Identität aller dieser Kreatinine nachgewiesen.

E. Schulze[5]). Ueber die Verbreitung des Glutamins in den Pflanzen. — Das Glutamin ist, sowie das Asparagin, in den Pflanzen sehr verbreitet, es wurde bis jetzt aus folgenden Objecten isolirt: 1. Keimpflanzen von Cucurbita pepo, Helianthus annuus, Ricinus communis, Brassica Napus var. annua, Sinapis alba, Raphanus sativus var. radicula, Lepidium sativum und Picea excelsa. 2. Wurzeln

---

[1]) Ber. 17, 2881. — [2]) Gazz. chim. ital. 26, 179—193. — [3]) Daselbst 21, 330; 24, 450. — [4]) Arch. Pharm. 234, 380—397. — [5]) Ber. 29, 1882—1884; Landw. Vers.-Stat. 48, 33—55.

von Beta vulgaris, Daucus Carota, Raphanus sativus var. rapiferus und Apium graveolens. 3. Knollen von Stachys tuberifera, Brassica oleracea var. gongylodes und Brassica Napus var. napobrassica. 4. Junge, grüne Pflanzen von Saponaria officinalis, Pteris aquilina, Aspidium filix mas und Asplenium filix femina. 5. Blätter von Beta vulgaris und Brassica oleracea var. gongylodes. Die Keimpflanzen Picea excelsa und die Knollen von Brassica Napus var. napobrassica enthielten auch bedeutende Quantitäten von Arginin. Das Glutamin hat wohl in den Pflanzen den gleichen Ursprung und spielt eine ähnliche Rolle, wie das Asparagin und demgemäfs dürften sich die beiden Amide in gewisser Hinsicht vertreten können; in manchen Pflanzenfamilien scheint das Asparagin meistens durch Glutamin ersetzt zu sein, so z. B. in den Cruciferen; das gleiche gilt vermuthlich für die Cyryophyllaceen und für die Farrenkräuter.

H. Ritthausen[1]). Ueber Alloxanthin als Spaltungsproduct des Convicins aus Saubohnen (Vicia Faba minor) und Wicken (Vicia sativa). — Aus dem mit 80 proc. Weingeist bereiteten Saubohnenextracte schieden sich Krystalle ab, welche sich wie Convicin aus Wicken verhielten. Das Convicin aus Wicken, sowie das aus Saubohnen liefert beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure Alloxanthin als Spaltungsproduct. Es ist wahrscheinlich, dafs das Convicin, gleich dem Vicin, ein Glycosid ist. Ob das Convicin aus Saubohnen mit dem aus Wicken identisch ist, läfst sich noch nicht mit voller Gewifsheit angeben.

Augustus Edward Dixon. Thiocarbimides derived from Complex Fatty Acids[2]). — Augustus E. Dixon berichtet über *einige Thiocarbimide der complexen Fettsäuren.* Die Kenntnifs der Thiocarbimide der fetten Säuren war auf die Derivate der relativ kohlenstoffarmen Säuren beschränkt. Als letztes Glied dieser Classe wurde die Valerylverbindung erhalten[3]). Dixon hat jetzt aus Palmitinsäure das *Palmitylthiocarbimid*, $C_{15}H_{31}CO.NCS$, erhalten. Aus reiner Palmitinsäure wurde durch die Wirkung von Phosphorpentachlorid ein Chlorid erhalten, welches unter Mitwirkung von Bleithiocyanat eine gelbliche Lösung des entsprechenden Thiocarbimids in fast quantitativer Ausbeute ergeben hat. Es ist ein leicht schmelzbarer Körper, der unter Druck von 10 mm bei 200 bis 205° siedet und sich theilweise dabei zersetzt. *a b-Palmityl-phenylthiocarbamid*, $C_{15}H_{31}.CO.NH.CS.NH.C_6H_5$, stellt, aus absolutem Alkohol auskrystallisirt, sehr feine Nadeln vor, welche bei 62 bis

---

[1]) Ber. 29, 894—896. — [2]) Chem. Soc. J. 69, 1593—1604. — [3]) Dixon, Trans. 67, 1040.

63° schmelzen. Unter Wirkung von Silbernitrat erhält man den *Palmitylphenylharnstoff*, welcher bei 90 bis 91° schmilzt, in Wasser unlöslich, löslich aber in Alkohol, Chloroform etc. ist. *ab-Palmityl-o-tolylthiocarbamid*, $C_{15}H_{31}.CO.NH.CS.NH.C_6H_4CH_3$, schmilzt bei 65,5 bis 66,5°. Der *ab-Palmityl-o-tolylharnstoff*, der unter Wirkung von Silbernitrat wie üblich erhalten wird, schmilzt bei 98°. *ab-Palmityl-p-totylthiocarbamid*, $C_{15}H_{31}.CO.NH.CS.NH.C_6H_4.CH_3$, schmilzt bei 75 bis 76°, der entsprechende Harnstoff bei 89 bis 90°. *n-Palmityl-v-methylphenylthioharnstoff*, $C_{15}H_{31}CO.N:C(SH).N(CH_3)(C_6H_5)$, schmilzt bei 59 bis 60°. *n-Palmityl-v-phenylbenzylthioharnstoff*, $C_{15}H_{31}CO.N:C(SH).N(C_6H_5)(C_6H_5.CH_3)$, schmilzt bei 62 bis 63°, der entsprechende Harnstoff schmilzt bei 68 bis 69°. Aus Stearylchlorid wurde eine Verbindung erhalten, die bei 68 bis 69° schmilzt, aber frei von Schwefel ist, obgleich in der Lösung das *Stearylthiocarbimid* mit Sicherheit nachgewiesen wurde. *ab-Stearyl-o-tolylthiocarbamid*, $C_{17}H_{35}.CO.NH.CS.NH.C_6H_4.CH_3$, wird in der beinahe theoretischen Ausbeute in weifsen, bei 67 bis 68° schmelzenden Nadeln erhalten. Der entsprechende Harnstoff schmilzt bei 94 bis 95°. *ab-Stearyl-m-xylylthiocarbamid*, $C_{17}H_{35}.CO.NH.CS.NH.C_6H_3.(CH_3)_2$, schmilzt bei 71 bis 72°, der entsprechende Harnstoff bei 92 bis 93°. *ab-Stearyl-α-naphtylthiocarbamid* wird aus α-Naphtylamin erhalten, krystallisirt aus absolutem Alkohol in Form von mikroskopisch kleinen Nadeln, die bei 80 bis 81° schmelzen. Der entsprechende Harnstoff schmilzt bei 114 bis 115°. *n-Stearyl-v-phenylbenzylthioharnstoff*, $C_{17}H_{35}.CO.N:C(SH).N(C_6H_5).CH_2.C_6H_5$, schmilzt bei 66 bis 66,5°. Unter Wirkung von Silbernitrat entstand der entsprechende, bei 74 bis 75° schmelzende Harnstoff. *n-Benzoyl-v-diäthylthioharnstoff*, $C_6H_5.CO.N:C(SH).N(C_2H_5)_2$, bildet sich aus Benzoylthiocarbimid und Diäthylamin, welche in Benzol oder Alkohollösung lebhaft auf einander reagiren. Es schmilzt bei 100 bis 101°.

Martin Freund und Alfred Schander. Zur Kenntnifs des Thiourazols[1]). — In der Reihe der möglichen Combinationen, welche vom völlig reducirten Triazol durch den Eintritt von Schwefel, Sauerstoff und der Imidgruppe hergeleitet werden können, fehlten zwei noch nicht dargestellte Glieder, namentlich *Thiourazol*,

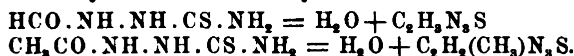


[1]) Ber. 29, 2506—2511.

Martin Freund und Alfred Schander haben sich mit der Darstellung dieser Verbindungen beschäftigt. Als Ausgangsmaterial diente das Hydrazothiodicarbonamid. Während sich durch Schmelzen dieser Verbindung die erwünschte Ringschliefsung nicht bewerkstelligen liefs, gelang es durch Erhitzen mit concentrirter Salzsäure, ein Molekül Ammoniak abzuspalten und so das Thiourazol darzustellen. Thiourazol wurde auch aus dem *Phenylhydrazothiodicarbonamid* erhalten, welches aus Thiosemicarbazid und Phenylcyanat entsteht. Die oben genannte Verbindung spaltet unter der Einwirkung von Salzsäure Anilin ab, und es entsteht das Thiourazol. Darstellung des Imidothiourazols ist nicht gelungen. Dagegen bildet sich bei der Oxydation von Hydrazodithiodicarbonamid mit Eisenchlorid ein Chlorhydrat von der Formel $C_4N_8H_8SO_2.HCl$.

Martin Freund und Carl Meinecke. Ueber Derivate des Thiobiazolins [1]). — Die Autoren haben das Formyl- und Acetylderivat des Thiosemicarbazids dargestellt und daraus bei der Behandlung mit Acetylchlorid schön krystallisirende Basen erhalten [2]):

$$HCO.NH.NH.CS.NH_2 = H_2O + C_2H_3N_3S$$
$$CH_3CO.NH.NH.CS.NH_2 = H_2O + C_2H_2(CH_3)N_3S.$$



Diese Basen werden *Imidothiobiazolin*, $\begin{array}{c}N\text{—}NH\\ \| \quad\ |\\ CH\quad C:NH\\ \diagdown S \diagup\end{array}$, und *c-Methylimidothiobiazolin*, $CH_3.\begin{array}{c}N\text{—}NH\\ \| \quad\ |\\ C\quad C:NH\\ \diagdown S \diagup\end{array}$, genannt. *Formylthiosemicarbazid*, $H_2N.CS.NH.NH.CHO$, wurde aus Thiosemicarbazid und Ameisensäure hergestellt; es bildet Tafeln, die bei 174 bis 175° schmelzen und in Alkohol und Wasser löslich sind. Sie reduciren Fehling'sche Lösung schon in der Kälte. Die oben erwähnte freie Base schmilzt bei 191°, ist in heifsem Wasser und Alkohol leicht löslich und reducirt Fehling'sche Lösung beim Erwärmen. *Nitrosoverbindung* dieser Base, $C_2H_2(NO)N_3S$, schmilzt bei 220° unter Zersetzung. Methylderivat, $C_2H_2(CH_3)N_3S.HJ$, zersetzt sich bei 243°. *Acetylderivat*, $C_2H_2(C_2H_3O)N_3S$, schmilzt bei 268° und reducirt Fehling'sche Lösung nicht. *Acetylthiosemicarbazid*, $H_2N.CS.NH.NH.CO.CH_3$, schmilzt bei 165° und reducirt Fehling'sche Lösung in der Kälte. Freie *Base* schmilzt bei 235°. *Nitrosoverbindung* bei 227°; *Methylderivat* bei 215°; *Acetylderivat* bei 292°.

W. Marckwald und Aug. Bott. Ueber das 1-Benzoyl-4-phenylthiosemicarbazid [3]). — Bei der Wiederholung der Versuche

---

[1]) Ber. **29**, 2511—2517. — [2]) Vergl. Pulvermacher, Ber. **28**, 612. — [3]) Ber. **29**, 2914—2920.

von Pulvermacher[1]) haben W. Marckwald und Aug. Bott das *1-Benzoyl-4-phenylthiosemicarbazid*, $C_6H_5.NH.CS.NH.NH.CO C_6H_5$, aus Benzoylhydrazid und Phenylsenföl dargestellt. Weiſse Krystalle, schmelzen bei 162°. Nach dem Digeriren dieser Verbindung mit Acetylchlorid entstand das *Diphenylimidothiobiazolin*,

$$\begin{matrix} C_6H_5-N=C-S \\ \quad\;\; | \qquad\quad \rangle C.C_6H_5 \\ \quad HN.N \end{matrix}$$

welches bei 200° schmilzt. Diese weiſs krystallisirende Base giebt leicht ein Platinsalz, $(C_{14}H_{11}N_3S)_2.H_2PtCl_6$, ein Acetylderivat, $C_{16}H_{13}N_3SO$, wie auch eine gelbroth krystallisirende Nitrosoverbindung, $C_{14}H_{10}N_4SO$. Wenn man das Benzoylphenylthiosemicarbazid bei den gleichen Bedingungen statt mit Acetylchlorid mit Benzoylchlorid behandelt, so bildet sich das *Diphenylimidobiazolylmercaptan*,

$$\begin{matrix} HS.C.N.C_6H_5 \\ \| \qquad \rangle C.C_6H_5 \\ N.N \end{matrix}$$

welches weiſs krystallisirt, bei 187° schmilzt und in heiſsem Alkohol leicht löslich ist. Dieselbe Verbindung entsteht auch bei dem Erhitzen des Benzoylphenylthiosemicarbazids über seinen Schmelzpunkt eine längere Zeit hindurch. Das *Jodmethylat*, $C_{15}H_{13}N_3S.HJ$, krystallisirt weiſs und schmilzt nicht unzersetzt. Durch Alkalien wird aus dem Jodmethylat die freie, bei 164° schmelzende Base ausgeschieden. Sie besitzt die Formel $C_{15}H_{13}N_3S$ und ist in Alkohol leicht löslich. Auch das salzsaure und schwefelsaure Salz, wie auch das Platinsalz und das Pikrat des Diphenylimidobiazolylmercaptans wurden dargestellt. Durch Behandeln des Diphenylimidobiazolylmercaptans mit verdünnter Salpetersäure wird Schwefelsäure und Salz einer Base gebildet, die durch Alkalien in weiſsen, bei 142° schmelzenden Krystallen abgeschieden wird. Das Platinsalz und das Pikrat dieser Base, des *Diphenylimidobiazols*,

$$\begin{matrix} HC.N.C_6H_5 \\ \| \qquad \rangle C.C_6H_5 \\ N.N \end{matrix}$$

wurden dargestellt.

W. Marckwald und E. Sedlaczek. Ueber einige Derivate des Methylhydrazins[2]). — W. Marckwald und E. Sedlaczek haben einige *Thiosemicarbazide* dargestellt. Beim Vermischen ätherischer Lösungen von Methylsenföl und Methylhydrazin fallen weiſse Krystalle von *1-4-Dimethylthiosemicarbazid*, $CH_3NH.CS.NH.NH.CH_3$, aus. Es schmilzt bei 138°, in heiſsem Wasser und Alkohol ist es leicht, in Aether dagegen schwer löslich. Unter analogen Verhältnissen entsteht aus Aethylsenföl *1-Methyl-4-äthylthiosemicarbazid*, $C_2H_5NH.CS.NH.NH.CH_3$. Es ist in Alkohol, Benzol und

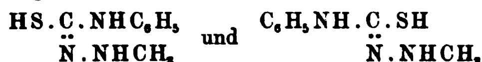
[1]) Ber. 27, 613. — [2]) Ber. 29, 2920—2927.

warmem Wasser leicht, in Ligroin und Aether dagegen schwer löslich und schmilzt bei 84°. Diese beiden Verbindungen sind starke Basen. Die Analyse eines Platinsalzes der zweiten Verbindung zeigt, dafs es eine zweisäurige Base ist. Von v. Brüning wurde schon *1 - Methyl - 4 - phenylthiosemicarbazid* beschrieben. W. Marckwald und E. Sedlaczek haben sein salzsaures Salz dargestellt. Das Salz enthält 1 Mol. Salzsäure, krystallisirt in weifsen Krystallen, die gegen 120° schmelzen unter Entwicklung von Schwefelwasserstoff, bei 130° erstarren und bei 230° wieder schmelzen. Die Verwandlung geschieht nach folgender Gleichung:



$$2(C_6H_5NH.CS.NH.NH.CH_3)HCl = H_2S + CH_3.NH.NH_2.HCl + C_{15}H_{14}N_4S.HCl.$$

Es entsteht das salzsaure Methylhydrazin und das Chlorid einer neuen *Base*, welches in Wasser unlöslich ist. Die freie Base wird mittelst der alkoholischen Natronlauge in weifsen, bei 175° schmelzenden Krystallen erhalten. Für die Constitution der Base kommen die folgenden raumisomeren Formeln in Betracht:



$$\begin{array}{c} HS.C.NHC_6H_5 \\ \ddot{N}.NHCH_3 \end{array} \quad \text{und} \quad \begin{array}{c} C_6H_5NH.C.SH \\ \ddot{N}.NHCH_3 \end{array}$$

und eigentlich nur die erste von diesen beiden, was durch das im Folgenden dargestellte Verhalten der Base nachgewiesen wird. Man kann diese Base durch Erhitzen etwas über 100° von äquimolekularen Mengen des Methylphenylthiosemicarbazids und Phenylsenföls erhalten, wobei Schwefelwasserstoffentwicklung stattfindet. Wahrscheinlich entsteht dabei intermediär das Methyldiphenylhydrazodithiocarbonamid, $C_6H_5NH.CS.NH.N(CH_3).CS.NH.C_6H_5$. Das Carbazid in Chloroformlösung reagirt mit Jodmethyl unter Bildung eines Sulfids. Es bildet sich dabei das Jodhydrat einer sehr zersetzlichen Base, $C_9H_{13}N_3S.HJ$. Dieselbe wird durch Alkali in Freiheit gesetzt, zerfällt aber alsbald unter Abspaltung von Methylmercaptan. Wenn man das Carbazid mit einem Ueberschufs von in Toluol gelöstem Phosgen auf dem Wasserbade erwärmt, so bildet sich eine krystallinische Verbindung, die in Alkohol, Aceton, Chloroform, Benzol sehr wenig, in Amylalkohol leicht löslich ist und in reinem Zustande bei 163° schmilzt, aber bald wieder erstarrt, indem eine quantitative Umlagerung stattfindet; der neue Körper schmilzt bei 212°. Die niedriger schmelzende Verbindung $C_9H_9N_3OS$ reagirt neutral und besitzt

die Constitutionsformel $\begin{array}{c} C_6H_5N \\ OC \diagup \diagdown \ddot{C}.SH \\ CH_3N-\ddot{N} \end{array}$, was durch die Methylirung

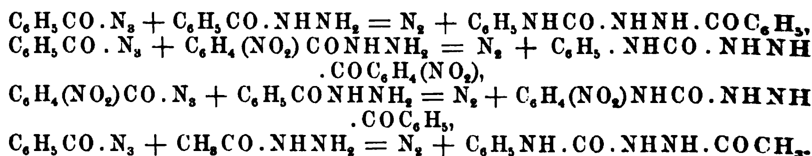
nachgewiesen wird. Bei der Methylirung bilden sich zwei Jodwasserstoffsalze, $C_{10}H_{11}N_3OS.HJ$ und $(C_{10}H_{11}N_3OS)_2.HJ$. Das erste Salz, mit Wasser erwärmt, geht in das zweite über. Eine wässrige Lösung des zweiten Salzes, mit starkem Alkali versetzt, spaltet das Methylmercaptan ab. Die Constitution des hochschmelzenden Umlagerungsproductes der oben beschriebenen Verbindung gestaltet sich folgendermafsen:

$$\begin{array}{c} N.C_6H_5 \\ OC \quad CS \\ CH_3N{-}NH \end{array}$$

. Dieser Körper besitzt saure Eigenschaften und giebt ein krystallinisches Silbersalz, $C_9H_8N_3OSAg$. Die Alkalisalze beider Verbindungen charakterisiren sich dadurch, dafs sie sich aus den Lösungen bei Zusatz von starkem Alkali ölig abscheiden. Die höher schmelzende Verbindung bildet mit Platinchlorid ein Additionsproduct, $(C_9H_9N_3OS)_5(PtCl_4)_2$. Bei der Oxydation verhalten sich die beiden Körper ganz verschieden. Jod wirkt auf den höher schmelzenden Körper nicht, indem bei Wirkung von Jod in Gegenwart von Alkali auf den mercaptanartig constituirten Körper ein Disulfid sich bildet. Bei der Einwirkung von Kaliumpermanganat auf die labile Verbindung konnte ein fafsbares Product nicht erhalten werden. Aus der isomeren Verbindung wurde dagegen als Oxydationsproduct ein krystallinischer Körper erhalten, der bei 188° schmilzt, stark saure Eigenschaften besitzt und nach folgender Formel constitutirt ist:

$$\begin{array}{c} C_6H_5N \\ OC \quad CO \\ CH_3N{-}NH \end{array}$$

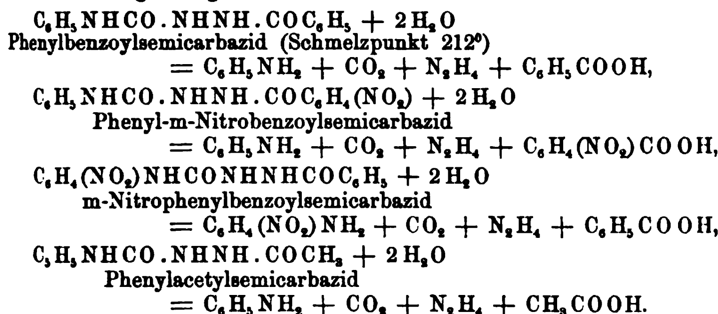
Curtius und Hofman. Ueber die Einwirkung von Säurehydraziden auf Säureazide[1]). — Curtius und Hofman haben die *Einwirkung von Säurehydraziden auf Säureazide* verfolgt und gefunden, dafs dabei Carbaminsäurederivate entstehen, und zwar speciell Derivate des Semicarbazids, $NH_2CONHNH_2$. Es wurde untersucht die Wirkung von *Benzhydrazid* auf *Benzazid*, von *m-Nitrobenzhydrazid* auf *Benzazid*, von *Benzhydrazid* auf *m-Nitrobenzazid*, von *Acethydrazid* auf *Benzazid:*



$$C_6H_5CO.N_3 + C_6H_5CO.NHNH_2 = N_2 + C_6H_5NHCO.NHNH.COC_6H_5,$$
$$C_6H_5CO.N_3 + C_6H_4(NO_2)CONHNH_2 = N_2 + C_6H_5.NHCO.NHNH.COC_6H_4(NO_2),$$
$$C_6H_4(NO_2)CO.N_3 + C_6H_5CONHNH_2 = N_2 + C_6H_4(NO_2)NHCO.NHNH.COC_6H_5,$$
$$C_6H_5CO.N_3 + CH_3CO.NHNH_2 = N_2 + C_6H_5NH.CO.NHNH.COCH_3.$$

[1]) J. pr. Chem. [2] 53, 513—531.

Bei der energischen Einwirkung von Säuren zerfallen die erhaltenen Körper in Anilinsalz, Kohlensäure, Hydrazinsalz und die Säure des zugehörigen Säureradicals:



$C_6H_5NHCO.NHNH.COC_6H_5 + 2H_2O$
Phenylbenzoylsemicarbazid (Schmelzpunkt 212°)
$= C_6H_5NH_2 + CO_2 + N_2H_4 + C_6H_5COOH,$

$C_6H_5NHCO.NHNH.COC_6H_4(NO_2) + 2H_2O$
Phenyl-m-Nitrobenzoylsemicarbazid
$= C_6H_5NH_2 + CO_2 + N_2H_4 + C_6H_4(NO_2)COOH,$

$C_6H_4(NO_2)NHCONHNHCOC_6H_5 + 2H_2O$
m-Nitrophenylbenzoylsemicarbazid
$= C_6H_4(NO_2)NH_2 + CO_2 + N_2H_4 + C_6H_5COOH,$

$C_6H_5NHCO.NHNH.COCH_3 + 2H_2O$
Phenylacetylsemicarbazid
$= C_6H_5NH_2 + CO_2 + N_2H_4 + CH_3COOH.$

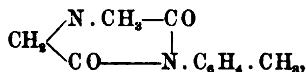
Bei der schwachen Einwirkung von Säuren spaltet sich aus diesen Phenylcarbaminsäurederivaten zunächst die Säuregruppe ab und entstehen die Salze des *Phenylcarbaminsäurehydrazids*, $C_6H_5NHCONHNH_2$. Bei der weiteren Einwirkung der Säuren zerfällt das Phenylcarbaminsäurehydrazid in Anilinsalz, Kohlensäure und Hydrazinsalz. Das Phenylcarbaminsäurehydrazid, welches isomer mit dem von E. Fischer dargestellten[1]) Phenylsemicarbazid ist, wurde aus der durch Schwefelsäure zersetzten Lösung des Phenylcarbaminsäureacetylhydrazins mit Benzaldehyd ausgezogen. Man erhält das Benzal-Phenylcarbaminsäurehydrazin, aus welchem mit concentrirter Salzsäure das salzsaure Phenylcarbaminsäurehydrazid abgeschieden wurde. Die freie Basis wird aus diesem sehr beständigen Salze durch Alkalien abgeschieden. Sie schmilzt bei 122°, besitzt stark reducirende Eigenschaften, vereinigt sich mit Aldehyden und Ketonen unter Wasserabspaltung und giebt mit salpetriger Säure das *Phenylcarbaminsäureazid*, $C_6H_5NHCO.N_3$, einen unlöslichen, in Wasser krystallinischen, flüchtigen Körper von schwach explosiven Eigenschaften.

R. Stoermer und Victor Freiherr von Lepel. Ueber einige gemischte aliphatische secundäre Amine[2]). — R. Stoermer und Victor Freiherr von Lepel haben einige gemischte aliphatische secundäre Amine dargestellt. *Methylpropylanilin* wurde nach der Methode von Claus und Hirzel erhalten, daraus Nitrosomethylpropylanilin dargestellt und diese Verbindung mit Natriumhydroxyd gespalten. Das entstandene *Methylpropylamin*, $CH_3.NH.C_3H_7$, wurde überdestillirt und in Salzsäure aufgefangen. Das

[1]) Ann. Chem. 190, 109. — [2]) Ber. 29, 2110—2121.

freie Amin ist eine farblose Flüssigkeit von stark ammoniakalischem, fischartigem Geruch, siedet bei 62 bis 64° C. und verbrennt im Sauerstoff mit Knall und Funken. Beim Versetzen des salzsauren Salzes mit etwas verdünnter Salzsäure und dann mit einer Lösung von Kaliumcyanat krystallisirt bald der *Methylpropylharnstoff*, $NH_2.CO.N(CH_3).C_3H_7$, in den bei 95° schmelzenden Schuppen aus. In analoger Weise erhält man aus Phenylcyanat den *Methylpropylphenylharnstoff*, $NH(C_6H_5).CO.N(CH_3).C_3H_7$, welcher bei 89° schmilzt. Es wurden auch *Methylpropylphenylsulfoharnstoff*, $NH(C_6H_5)CS.N(CH_3)C_3H_7$, *methylpropyldithiocarbaminsaures Methylpropylamin*, $N(CH_3)(C_3H_7)CS.SH, NH(CH_3)C_3H_7$, *Nitrosomethylpropylamin*, $(CH_3)(C_3H_7).N.NO$, dargestellt. Wenn man 1 Mol. Isobutylaldehyd auf 1 Mol. Methylamin (33 proc. Lösung) unter Kühlung einwirken läfst, so entsteht eine Base von der Formel $C_3H_7.CH{=}N.CH_3$. Diese Base siedet bei 65 bis 70°. Wenn man die Mischung erwärmt, so entsteht ein bei etwa 200° siedendes, vielleicht polymeres Product. Beide Basen zersetzen sich mit verdünnten Säuren. Bei der Reduction mittelst Natrium geben beide *Methylisobutylamin*, $CH_3.NH.C_4H_9$. Die Base ist eine farblose, leicht bewegliche Flüssigkeit, von ammoniakalischem, stark fischartigem Geruche, siedet bei 76 bis 78°. Sie ist sehr hygroskopisch, bei gewöhnlicher Temperatur sehr flüchtig und verbrennt angezündet mit leuchtender Flamme. Es wurden dargestellt ein salzsaures Salz dieser Base und ein Platinsalz. *Methylisobutylharnstoff*, welcher bei 145 bis 146° schmilzt; *Methylisobutylphenylharnstoff*, schmilzt bei 124 bis 125°; *Methylisobutylphenylsulfoharnstoff*, schmilzt bei 92°; *methylisobutyldithiocarbaminsaures Methylisobutylamin*, schmilzt bei 52°; *Nitrosomethylisobutylamin*, schmilzt bei 186 bis 188°; die Benzoylverbindung schmilzt bei 290 bis 292°. Aufserdem wurden *Methylisoamylamin*, $CH_3.NH.C_5H_{11}$ (Siedepunkt bei 108°), und seine Derivate dargestellt.

E. Quenda. Su alcune idantoine β,γ-sostituite[1]), Note II[2]). — Beim Erwärmen von p-Monotolylharnstoff mit Methylglycocoll im Laufe von fünf Stunden bei 135 bis 140° erhielt Quenda *β-Methyl-γ-p-tolylhydantoin*,

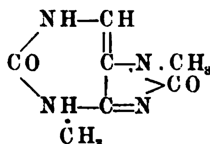


welches bei 112 bis 113° schmilzt, in Wasser und Alkohol leicht löslich ist und die Reaction von Weyl giebt. Aus o-Monotolylharnstoff und Methylglycocoll entsteht *β-Methyl-γ-o-tolylhydantoin*.

---

[1]) Ann. chim. farm. 23, 61—64. — [2]) Nota I, Giornale della R. Accad. di Medic. 1891.

H. Pommerehne. Ueber die Einwirkung von Jodmethyl auf Xanthinsalze (Pseudotheobromin)[1]. — Von den drei möglichen isomeren Dimethylxanthinen sind zwei, nämlich Theobromin und Theophyllin, von E. Fischer als solche aufgefafst worden. Das dritte, das *Pseudotheobromin* von der Formel



wurde auf folgendem Wege von Pommerehne dargestellt. Es wurde das Xanthinsilber vorbereitet, welches vermuthlich ein Gemisch der Mono- und Disilberverbindung des Xanthins bildete. Nach dem Einwirken von Jodmethyl auf dieses Xanthinsilber bei 130 bis 140° wurde unter den anderen Producten eine ziemlich grofse Menge eines amorphen, gelblichen Körpers erhalten, dessen Platinsalz, $(C_7H_8N_4O_2.HCl)_2.PtCl_4$, mit $4H_2O$ krystallisirte. Das salzsaure Salz, $C_7H_8N_4O_2.HCl$, verlor bei 100°, im Gegensatz zum Theobrominsalze, nichts an Gewicht. Das bromwasserstoffsaure Salz, $C_7H_8N_4O_2.HBr + H_2O$, verliert beim Trocknen sein Krystallwasser, dagegen spaltet es bei 100° keine Bromwasserstoffsäure ab und unterscheidet sich dadurch vom entsprechenden Theobrominsalze. Die freie Base ist in Wasser leichter löslich als das Theobromin. Bei der Einwirkung von Jodmethyl auf die Bleiverbindung des Xanthins wie auch auf die Lösung des Xanthins in alkoholischer Kalilauge wurde das *Theobromin* erhalten, woraus Pommerehne schliefst, dafs bei der Darstellung der verschiedenen Xanthinsalze die Metallatome an verschiedenen Stellen im Moleküle des Xanthins eintreten müssen, weil verschiedene Salze verschiedene Isomere der Formel $C_7H_8N_4O_2$ liefern.

St. Bondzyński und R. Gottlieb. Ueber die Constitution des nach Caffeïn- und Theobromindarreichung im Harne auftretenden Methylxanthins[2]. — St. Bondzyński und R. Gottlieb haben die *Constitution des nach Caffeïn- und Theobromindarreichung im Harne auftretenden Methylxanthins* ermittelt. Es besitzt die Constitution CO<(NH—CH=C—N—CH₃ | >CO)(NH———C=N), den Schmelzpunkt 341 bis 342° (und nicht, wie früher[3]) angegeben, 310°), ebenso

[1] Arch. Pharm. **234**, 367—380. — [2] Chem. Centr. **67**, II, 289—290; Arch. exp. Pathol. u. Pharmak. **37**, 385—388. — [3] Chem. Centr. **66**, II, 55.

wie das Heteroxanthin Krüger's und Salomon's[1]), mit dem es identisch ist.

Willem van der Slooten. Beiträge zur Kenntnifs der Homologen des Caffeïns[2]). — Willem van der Slooten hat *Aethyltheobromin* durch Erhitzen des Theobrominsilbers mit Jodäthyl erhalten. Es schmilzt bei 164 bis 165° und giebt viele interessante Verbindungen, die von Slooten beschrieben sind. Jodmethyl wird zu Aethyltheobromin bei 130° addirt. Durch Kaliumhydrat wird es in *Homocaffeïdincarbonsäure* übergeführt. Diese Säure giebt ein Kupfersalz, $C_9H_{13}Cu\,{}^1/_2N_4O_3 + 2\,H_2O$. Durch chlorsaures Kali und Salzsäure wird das Aethyltheobromin bei 50° in *Monochloräthyltheobromin* (Schmelzpunkt bei 111°) und eine dem Apocaffeïn analoge Verbindung verwandelt. Analog der Aethylverbindung wird *Propyltheobromin* (Schmelzpunkt bei 136°) und *Isobutyltheobromin* (Schmelzpunkt bei 129 bis 130°) dargestellt.

Dennhardt. Ueber die Verbindung des Caffeïns mit Quecksilberchlorid[3]). — Die von Dennhardt dargestellte Verbindung besitzt die Formel $C_8H_{10}N_4O_2 . HgCl_2$. Zur Darstellung werden Caffeïn und Sublimat in wässriger Lösung zusammengebracht und die gebildeten Krystalle mit Aether ausgewaschen. Es schmilzt bei 245°. Um Caffeïn neben Sublimat in der toxicologischen Analyse nachzuweisen, schüttelt man mit Chloroform die mit Natronlauge versetzte Lösung aus. Der getrocknete Auszug liefert mit Chlorwasser und nachherigem Zusatz von Ammoniak eine Purpurfärbung, die für Caffeïn charakteristisch ist.

O. Widman. Ueber das Hydroxytheophyllin[4]). — Widman versuchte nach seiner Condensationsmethode das Hydroxyxanthin durch Einwirkung der verdünnten Alkalilauge zu Xanthin zu condensiren. Es hat sich aber erwiesen, dafs das Hydroxyxanthin beim längeren Kochen seiner alkalischen Lösung zerstört wird, ehe die Condensation eintritt, woran nach Widman die sauren Eigenschaften des Ausgangsmaterials schuldig sein könnten. Demzufolge wurde das Hydroxyxanthin durch Methylirung in eine neue Verbindung, das *Hydroxytheophyllin*, übergeführt und dieses der gleichen Behandlung unterworfen. Der Versuch ergab statt des Theophyllins einen schön krystallisirenden Körper, den Widman noch nicht näher untersucht hat. Das Hydroxytheophyllin krystallisirt in schönen Tafeln oder in schiefen Kuben; sein

---

[1]) Chem. Centr. 67, I, 120. — [2]) Daselbst S. 993—994; Inaug.-Diss. Marburg 1895. — [3]) Chem. Centr. 67, II, 1128; Ber. dtsch. pharm. Ges. 6, 284—285. — [4]) Ber. 29, 1954—1956.

Schmelzpunkt liegt oberhalb 290°; in kalter Salzsäure ist es unlöslich, in warmer löslich, in kalter Natronlauge unlöslich, in warmer löslich, wird aber bald dabei zerstört. Chemische Formel $C_7H_{10}N_4O_3$. *Wr.*

E. Fischer. Ueber Caffeïn und seine Synthese [1]). — Verfasser giebt einen historischen Ueberblick über die Studien am *Caffeïn*, das 1821 gleichzeitig von Runge und Pelletier in den Kaffeebohnen gefunden wurde und das sich nach der Untersuchung von Jobst, wie schon Berzelius vermuthete, identisch mit *Theïn* erwies. Liebig und Pfaff fanden die Formel zu $C_8H_{10}N_4O_2$. Rochleder gelangte über das Chlorcaffeïn zur Amalinsäure, die eine der Murexidprobe im Harn ähnliche Reaction gab. Nachdem Strecker die nahe Verwandtschaft mit Theobromin bewiesen hatte, erkannte Verfasser Caffeïn und Theobromin als Di- und Trimethylxanthin. Verfasser kommt dann auf seine von der Dimethylbarbitursäure ausgehende Synthese zu sprechen. *Mr.*

M. Gomberg. Superhaloide des Caffeïns [2]). — 1. *Perjodide des Caffeïns*: *Caffeïnhydrojodiddijodid*, $C_8H_{10}N_4O_2 . HJ . J_2$. Schon früher von Tilden durch Exposition einer HJ-haltigen alkoholischen Caffeïnlösung am Sonnenlichte erhalten. Wasserfrei erst vom Verfasser in Form hexagonaler Prismen vom Schmelzp. 171° dargestellt. Das stabilste Perjodid ist das *Caffeïnhydrojodidtetrajodid*, $C_8H_{10}N_4O_2 . HJ . J_4$. Es wird durch Mischen einer Caffeïnlösung mit Jodkaliumlösung und Zusatz von Mineralsäure erhalten und zwar sowohl amorph als auch krystallinisch. Amorph ist es dunkel rothblau, unlöslich in Chloroform, Aether, Benzin, Schwefelkohlenstoff, leicht löslich in Essigäther, es schmilzt bei 215°. *Caffeïnhydrobromidtetrajodid*, $C_8H_{10}N_4O_2 . HBr . J_4$, entsteht durch Einleiten von trockenem HBr in eine Chloroformlösung von Caffeïn und Jod, ist entweder amorph oder mikrokrystallinisch, von chokoladenbrauner Farbe und schmilzt bei 183°. *Caffeïnhydrochloriddijodid*, $C_8H_{10}N_4O_2 . HCl J_2$, bildet sich beim Einleiten von HCl in eine Chloroformlösung von Caffeïn und Jod. Hellbraune Krystalle vom Schmelzp. 165°. 2. *Perbromide des Caffeïns*: *Caffeïnhydrobromidtetrabromid*, $C_8H_{10}N_4O_2 . HBr . Br_4$, entsteht beim Einleiten von mit HBr beladener CO_2 in mit HBr angesäuerte Caffeïnlösung. Kleine orangerothe Prismen vom Schmelzp. 170°. Man erhält diesen Körper auch bei Abwesenheit von Wasser, wenn man eine Caffeïnchloroformlösung mit verdünnter Brom-

[1]) Chem. Centr. 67, I, 541 und Ber. d. d. pharm. Ges. 6, 5—11. — [2]) Amer. Chem. Soc. J. 18, 347—377; Ref.: Chem. Centr. 67, I, 1075—1076.

chloroformlösung versetzt. *Caffeïnhydrobromiddibromid*, $C_8H_{10}N_4O_2 . HBr . Br_2$, bildet sich durch Exposition der vorigen Verbindung an der Luft. Fahlgelbes Pulver vom Schmelzp. 170°. *Caffeïnhydrochloridtetrabromid*, $C_8H_{10}N_4O_2 . HCl . Br_4$, rothe Prismen vom Schmelzp. 149°. 3. *Superhaloide des Chlorcaffeïns*: *Chlorcaffeïnhydrojodid*, $C_8H_9Cl . N_4O_2 . HJ$, wird erhalten durch Einleiten von trockenem HJ in Chlorcaffeïnchloroformlösung. Weifse, dicke Krystalle. Das Hydrobromid und das Hydrochlorid werden analog gewonnen. *Chlorcaffeïnhydrojodidpentajodid*, $C_8H_9ClN_4O_2HJ . J_5$, schwarzes amorphes Pulver vom Schmelzp. 185 bis 186°, das beim Vermischen von Chlorcaffeïnchloroformlösung und Jodchloroformlösung entsteht. *Chlorcaffeïnhydrobromidpentajodid*, $C_8H_9ClN_4O_2HBr . J_5$, Schmelzp. 169°. *Chlorcaffeïnhydrochloridtetrajodid*, $C_8H_9ClN_4O_2 . HCl . J_4$, blauschwarze Krystalle vom Schmelzp. 137°. *Chlorcaffeïnhydrobromidpentabromid*, $C_8H_9ClN_4O_2 . HBr . Br_5$, schöne rothe Krystalle vom Schmelzp. 151°. *Chlorcaffeïnhydrobromidmonobromid*, $C_8H_9ClN_4O_2 . HBr . Br$, entsteht durch Behandeln des Pentabromids mit Aether. Gelbes Pulver vom Schmelzp. 189°. *Chlorcaffeïnhydrochloridpentabromid*, $C_8H_9N_4O_2 . HCl . Br_5$, scharlachrothe kleine Prismen vom Schmelzp. 153°. 4. *Superhaloide des Bromcaffeïns*: *Bromcaffeïnhydrojodidpentajodid*, $C_8H_9BrN_4O_2 . HJ . J_5$, analog der Chlorcaffeïnverbindung dargestellt, bildet diese Verbindung ein schwarzes Pulver vom Schmelzp. 183°. *Bromcaffeïnhydrobromidpentajodid*, $C_8H_9BrN_4O_2 . HBr . J_5$, dunkelbraune Masse vom Schmelzp. 160° *Bromcaffeïnhydrochloridtetrajodid*, $C_8H_9BrN_4O_2 . HCl . J_4$, dunkelblaue Krystalle vom Schmelzp. 136°. *Bromcaffeïnhydrobromidpentabromid*, $C_8H_9BrN_4O_2 . HBr . Br_5$, kurze orangerothe Prismen, Schmelzp. 156°. Zwei Bromatome hiervon sind mit den ungesättigten C-Atomen verbunden und nur die übrigen drei bilden das Perbromid. *Bromcaffeïnhydrobromidmonobromid*, $C_8H_9BrN_4O_2 . HBr . Br$, hellgelbe Verbindung, Schmelzp. 206°. *Bromcaffeïnhydrochloridpentabromid*, $C_8H_9BrN_4O_2 . HCl . Br_5$, Schmelzp. 157°.
Tr.

W. van der Slooten. Contributions a l'étude des composés homologues de la caffeïne [1]. — Vom *Theobromin* ausgehend wurde das *Aethyltheobromin* dargestellt, sowie dessen Doppelverbindungen mit Goldchlorid, Platinchlorid, Quecksilberchlorid, Cyanquecksilber, Silbernitrat, die Verbindung mit Salzsäure, Bromwasserstoff, Essigsäure. Jodmethyl giebt bei 130° mit Aethyltheobromin ein Additionsproduct, aus demselben wurde mit Chlorsilber die entsprechende

[1]) Rec. trav. chim. Pays-Bas 15, 188—190.

Chlorverbindung dargestellt, dann deren Verbindungen mit Platinchlorid und Goldchlorid. Aus dem Aethyltheobromin entsteht durch Einwirkung von Natronlauge *Homocaffeïndicarbonsäure*. Brom und Aethyltheobromin liefern ein Monobromproduct, das mit alkoholischer Kalilauge Aethoxyäthyltheobromin giebt. Die Oxydation des Aethyltheobromins mit Chromsäure verläuft analog der des Coffeïns, man erhält Kohlensäure, Ammoniak, Methylamin und *Aethylmethylparabansäure*. Bei der Behandlung mit Kaliumchlorat und Salzsäure entsteht einfach gechlortes Aethyltheobromin, ein dem Apocaffeïn und ein dem Alloxan ähnlicher Körper. Aufserdem wurden noch dargestellt: *Propyltheobromin*, *Isobutyltheobromin* und deren Derivate. *Ld.*

E. Merck. Verfahren zur Darstellung von salicylsaurem Theobromin [1]). D. R.-P. Nr. 84 987 vom 25. December 1894. — Dieses Salz bildet sich leicht durch Kochen beider Componenten in Wasser. *Ld.*

E. Gérard. Fermentation de l'acide urique par les microorganismes [2]). — Gérard vermochte die Harnsäure mittelst eines von ihm noch nicht näher erkannten Mikroorganismus zu spalten. Der Nährboden bestand aus 3 g Dinatriumphosphat und 0,5 g Harnsäure, die in 500 ccm Wasser gelöst wurden [3]). Unter den Producten der Spaltung konnte Harnstoff und kohlensaures Ammon nachgewiesen werden. Gérard setzt seine Versuche fort, um die anderen Spaltungsproducte zu eliminiren. *Wr.*

E. Gérard. Fermentation de l'acide urique par les microorganismes [4]). — Aus seinen Culturen vermochte Gérard den Harnstoffbacillus zu isoliren, der die Harnstofflösung typisch in Ammoniak und Kohlensäure spaltete. Obgleich er die Harnsäurebacterien in reinem Zustande noch nicht isolirt hat, so hat er doch die Reinigung der Culturen so weit gebracht, dafs als Product der Harnsäurespaltung nur Harnstoff, aber kein Ammoniak erhalten wurde. Nach der Vermuthung von Gérard wird die Zersetzung nach folgender Gleichung zu Stande gebracht: $C_5H_4N_4O_3 + 4H_2O = 2(CON_2H_4) + C_3H_4O_5$. Seine Voraussetzungen gründet Gérard auf die Arbeit von Magnier de la Source [5]), welcher die Harnsäure durch das anhaltende Sieden mit Wasser in Dialursäure und diese letzte in Harnstoff und Weinsäure übergeführt hat. *Wr.*

---

1) Patentbl. 1896, S. 120. — 2) Compt. rend. 122, 1019—1022. — 3) Harnsäure löst sich in Wasser leicht bei Gegenwart von Dinatriumphosphat. J. pr. Chem. [2] 9, 145. — 4) Compt. rend. 123, 185—187. — 5) Bull. soc. chim. 23, 529.

N. A. Orlow. Notiz über das Methylguanidin[1]). — Orlow giebt eine Methode an, um das *Methylguanidin* aus dem Kreatinin des Harns darzustellen. Der Harn wird mit Sublimatlösung unter Zusatz von Natriumacetat gefällt; der ausgewaschene Niederschlag wird mit Wasser, Aetzkalk und etwas *frisch gefälltem* Quecksilberoxyd gefällt, um die Oxydation des Kreatinins zu Methylguanidin und Oxalsäure zu bewerkstelligen. Durch Sättigen der Lösung mit Pikrinsäure, Eindicken und in der Kälte stehen lassen erhält man das Pikrat des Methylguanidins in dunkelgelben, seideartigen Krystallen. Orlow empfiehlt diese Methode zum Nachweise des Kreatinins im Harne. *Wr.*

A. Lachman. Die Constitution der Säureamide[2]). — Nach ihrem Verhalten lassen sich die *Säureamide* in zwei Gruppen eintheilen, von denen die eine dem Typus $O=CR-NH_2$, die andere dem Typus $OH-CR=NH$ entspricht. Die Verallgemeinerung, die Wallach aus der Einwirkung von PCl_5 auf Oxamäthan, wobei zuerst das Amidchlorid und dann durch Abspaltung von Salzsäure Imidchlorid und Nitril entstehen, abgeleitet hat, besteht nicht. Acetamid und seine Chlorsubstitutionsproducte, sowie Benzamid geben keine intermediären Producte, sondern die Abspaltung von HCl ist primär, also kommt ihnen im Gegensatz zum Oxamäthan die Hydroxylformel zu. Ebenso bilden Acetamid und Benzamid mit Acetylchlorid und Benzoylchlorid keine Acetyl- oder Benzoylverbindungen, wie dies bei Oxamäthan, Harnstoff und Urethan geschieht, sondern erleiden nur Wasserverlust. Der Uebergang des Benzamids mit PCl_3 in das Benzonitril erfolgt direct über das Imidchlorid, ebenso verläuft die Einwirkung von PCl_5. Das Trichlorid kann hier nicht wasserentziehend wirken, da Oxamäthan, das durch wasserentziehende Mittel leicht in Nitril übergeht, unverändert bleibt. Weitere Versuche zur Aufklärung der Constitution waren ergebnifslos. *Mr.*

J. Walker und J. R. Appleyard. Umwandlung der Alkylammoniumcyanate in die entsprechenden Harnstoffe[3]). — Es wurde ein Vergleich angestellt zwischen dem Betrage dieser Umwandlung und der umgekehrt verlaufenden. In jedem Falle stimmten die Resultate mit der Annahme überein, dafs die Cyanate in der wässerigen Lösung in Form zweier unabhängiger Ionen enthalten sind. Als Beispiel wird angeführt, dafs in einer $^1/_{15}$ normalen Lösung von tertiärem Amylammoniumcyanat Gleichgewicht

[1]) Russ. Zeitschr. Pharm. 35, 513—514. — [2]) Chem. Centr. 67, II, 480; nach Amer. Chem. J. 18, 600—608. — [3]) Chem. News 73, 82.

eintritt, wenn die Hälfte des Cyanats in den Harnstoff verwandelt ist; eine weitere Bildung von Harnstoff findet nicht statt. Eine bestimmte Beziehung zwischen dem Werthe der Constanten und der Natur und Zahl der Alkylgruppen wurde nicht beobachtet. *S.*

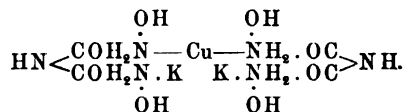
S. Tanatar. Die Lösungs- und Neutralisationswärme des Nitroharnstoffs und seines Kaliumsalzes [1]. — Die calorimetrischen Bestimmungen dieser Gröfsen für den Nitroharnstoff, $NH_2.CO.NH.NO_2$, geschahen mit Berthelot's Mischcalorimeter und mit Baudin's in $^1/_{50}{}^0$ getheiltem Thermometer. Die *Lösungswärme*, die sich von der Temperatur wenig abhängig erwies, ist — 6175 cal. im Mittel. Die *Neutralisationswärme* ($^1/_{10}$ norm. Nitroharnstoff, $^1/_{10}$ norm. Kali) ist bei 18,18 und 17,71° + 9277 cal., bei 9,42° + 9075 cal. Bei der Neutralisation mit *überschüssigem Kali* ($^1/_{10}$ norm. N., $^1/_2$ norm. KOH) wurde bei 9,65° + 9599 cal. gefunden. Dies deutet darauf hin, dafs die Lösung des Nitroharnstoffkaliums partiell hydrolytisch gespalten ist. Dem entsprechend ist auch die Neutralisationswärme bei *Ueberschufs von Nitroharnstoff* ungefähr ebenso grofs (+ 9478 cal. bei 8,675°, 300 ccm $^1/_{10}$ norm. N., 300 ccm $^1/_{20}$ norm. KOH). — Die *Zersetzungswärme des Nitroharnstoffkaliums durch Salzsäure* (300 ccm $^1/_{20}$ norm. Kalisalz, 31 ccm $^1/_2$ norm. Salzsäure) ist bei 17,2° + 4480 cal., während die Differenz der Neutralisationswärmen von Salzsäure und Nitroharnstoff bei ungefähr derselben Temperatur 4463 cal. beträgt. Demnach ist die Zersetzung mit Salzsäure vollständig. — Bei Anwendung *überschüssiger* Salzsäure (8,635 g Kalisalz und 300 ccm Wasser mit 300 ccm $^1/_2$ norm. Salzsäure) wurde bei 10,935° + 5291 cal. gefunden. Das Auftreten der gröfseren Wärmeentwickelung deutet der Autor dahin, dafs im Nitroharnstoff noch schwach basische Eigenschaften vorhanden sein müssen. — Die *Lösungswärme des Nitroharnstoffs in überschüssigem Kali* ist + 3753 cal., aus den Zahlen für die Neutralisationswärme mit überschüssigem Kali und der Lösungswärme berechnet sich + 3424 cal. — Die *Lösungswärme des Nitroharnstoffkaliums* ist bei 9,91° — 10195 cal. *H. G.*

A. P. N. Franchimont. Einwirkung von reiner Salpetersäure (NO_3H) auf Mono- und Dimethylamide [2]. — Den in einer vorhergehenden Abhandlung [3] mitgetheilten Resultaten reiht der Verfasser eine grofse Anzahl neuer Versuche an. Verschiedene Fälle sind zu unterscheiden: 1. Weder das Mono- noch das

[1] Zeitschr. physik. Chem. 19, 696. — [2] Bull. soc. chim. [3] 15, 822, Ref. — [3] Rec. trav. chim. Pays-Bas 14, 140.

Dimethylamid werden angegriffen. Dies ist der Fall beim Methyl- und Dimethylnitrobenzamid. Die Methyl- und Aethylester der Methyl- und Dimethyloxaminsäure scheinen in gleicher Weise der Einwirkung der Salpetersäure zu widerstehen. Das Methyltrichloracetamid wird nur oberflächlich angegriffen, während das Dimethylderivat unverändert bleibt. Das Dimethyloxamid giebt ein dinitrirtes Derivat, während auf Tetramethyloxamid Salpetersäure nicht einwirkt. 2. Das Methylamid wird in Stickoxydul, Säure und Methylnitrat zersetzt, das Dimethylamid liefert Säure und Dimethylnitramin. Beispiele: Die Methylamide der Essigsäure, Trimethylessigsäure, Heptylsäure, Bernsteinsäure, Dimethylmalonsäure, Carbaminsäure. 3. Das Monomethylamid giebt ein Nitroderivat und das Dimethylamid wird in Säure und Dimethylnitramin zersetzt. Beispiele: Methylamide der Phenyl- und Aethylsulfonsäure und der Schwefelsäure. 4. Das Monomethylamid giebt ein Nitroderivat und das Dimethylamid liefert denselben Körper in Folge der Oxydation der Gruppe CH_3, welche durch NO_2 ersetzt wird. Beispiele: Methylamide der Pikrinsäure, des o- und p-Dinitrokresols, des Trinitro-m-kresols und die Methyl- und Aethylester der Mono- und Dimethylcarbaminsäure. *Hr.*

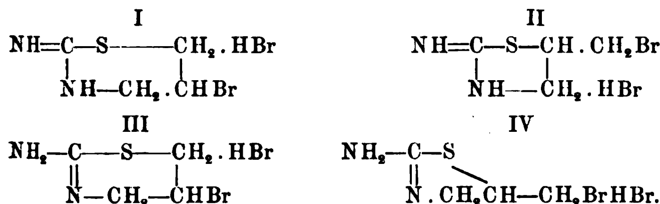
H. Schiff. Biuretreaction [1]). — Leitet man über trockenen Harnstoff Salzsäuregas bis zur Verflüssigung und erhitzt bis 130°, entfernt die Salzsäure, Salmiak und unveränderten Harnstoff mit wenig Wasser, und kocht den Rückstand mit verdünntem weingeistigem Kali, so kann man das Biuretkali von dem ungelösten Kaliumcyanurat abfiltriren. $C_2H_5N_3O_2, KOH$ ist leicht zersetzlich, Jodalkyle bilden daraus Biuret zurück. Biuret giebt folgende Salze: $C_2H_5N_3O_2 . HgO, (C_2H_4N_3O_2)_2Hg . 2HgO$. Kupfersalze lagern 2 Mol. Biuret an unter Bildung krystallisirter Salze: $CuSO_4 . (C_2H_5N_3O_2)_2$, $Cu(NO_3)_2(C_2H_5N_3O_2)_2$, $CuCl_2(C_2H_5N_3O_2)_2$. Nickel und Kobalt geben analoge Verbindungen. Die Biuretreaction beruht auf Bildung von *Biuretkupferoxydkali*, das am besten aus Biuretkali durch Versetzen von Kupferacetat und Fällen mit alkoholischem Kali in carmoisinrothen Nadeln erhalten wurde, die in Wasser leicht mit alkalischer Reaction löslich sind und durch die Kohlensäure der Luft zersetzt werden. Zusammensetzung $Cu(OH)_2 . 2KOH . 2C_2H_5N_3O_2$,



[1]) Ber. **29**, 298—303.

Nickel, aber nicht Kobalt, vermag eine ähnliche Reaction zu geben. Nicht alle Ureïde geben Biuretreaction, nur solche, die zwei Gruppen: (–CO.NH_2) an ein C- oder N-Atom, oder die Gruppirung (-CONH–) in offener Kette gebunden enthalten. Ebenso geben substituirte Biurete (Acetylbiuret) keine Reaction. Es läſst sich nach diesem schlieſsen, daſs im Eiweiſsmolekül derartige Gruppirungen vorhanden sind. *Mr.*

J. Gadamer. Ueber das Thiosinamin II [1]). — Verfasser versuchte eine Entscheidung zu treffen zwischen den vier nachstehenden Formeln von Falke für das Thiosinaminbromid:



Nach Formel II wäre Thiosinaminbromid ein Bromderivat des *Propylen*-ψ-harnstoffs von Gabriel. — Bei der Darstellung des Bromids konnte Verfasser nur ein bei 139° schmelzendes Product erhalten (Falke 136 bis 137°, Maly 146 bis 147°). Goldchlorid lagert sich zunächst zu einem Doppelsalze $C_4H_8N_2SBr_2.AuCl_3$ an, dann wurde das eine Bromatom allmählich durch Chlor verdrängt unter Bildung von $C_4H_8N_2SBrCl.AuCl_3$. *Pikrat* des Bromids, gelbe Nadeln, Schmelzp. 184 bis 185°. Chlorsilber wirkt unter Bildung des *Chlorobromids*, Schmelzp. 128° (Falke 118 bis 120°). Silberoxyd im Ueberschuſs wirkt entschwefelnd, in erster Phase wird eine Base $C_4H_7BrN_2S$, die mit Zinnchlorür weiſs fällt, gebildet. Thiosinaminjodid schmilzt bei 130,5° (Maly 90°). Silbernitrat bei längerer Einwirkung eliminirt beide Jodatome, aus dem Bromid in der Kälte nur ein Atom. *Thiosinaminjodopikrat*, Blättchen, Schmelzp. 178 bis 179°. Das Jodid liefert mit Chlorsilber das *Chlorojodid* vom Schmelzp. 132 bis 133°. Das Jodid ist dem Bromid gleich constituirt, beide geben mit überschüssigem Silbernitrat dieselben Producte. 1 Mol. Ag_2O spaltet aus 2 Mol. Jodid das als JH gebundene Jod ab, die erhaltene *Base*, $C_4H_7JN_2S$, ist gummiartig, die sich, einmal ausgeschieden, nur theilweise wieder löst. Durch Ueberleiten von trockenem Chlor über Thiosinaminpulver addirt sich dieses nicht nur, sondern wirkt auch substituirend auf die Allylgruppe; reines

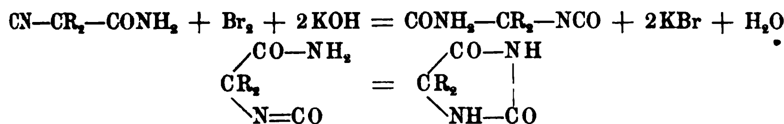
[1]) Arch. Pharm. 234, 1—47.

Chlorid zu erhalten, gelang nicht. Verfasser bestätigt dann die Angabe von Gabriel, daſs rauchender BrH und ClH und ebenso auch JH Thiosinamin in Propylen-ψ-thioharnstoff umlagere. Das Thiosinaminplatinchlorid von Will ist *Propylen-ψ-thioharnstoffplatinchlorid*, das Chlorhydrat des Thiosinamins von Falke dasjenige des ψ-Thioharnstoffs. — Ferner gelangte Verfasser zum Bromthiosinamin vom Bromsenföl aus. Letzteres erhielt er aus dem vom Tribrompropan zugänglichen α-Epidibromhydrin, das dann lange mit 10 Proc. alkoholischem Ammoniak erhitzt wurde. Versuche, das Bromthiosinamin in den isomeren ψ-Thioharnstoff umzulagern, waren ohne Erfolg, concentrirte HBr spaltet daraus Ammoniak ab. — *Reduction des Jodids und Bromids.* Zinn und Salzsäure wirken zu energisch ein. Reduction mit Natriumamalgam gab auch keine bestimmten Resultate, der ψ-Thioharnstoff war jedoch sicher nicht gebildet, ebenso wird dieser nicht durch Einwirkung von Natrium auf die alkoholische Lösung erhalten. Zink und Essigsäure führten zu einer Base, die in Form ihrer Silberverbindung isolirt wurde und die sich identisch erwies mit dem Thiosinaminchlorsilber von Falke. Thiosinamin war also zurückgebildet; daneben scheinen noch andere Producte zu entstehen. Gabriel's Körper liefert bei gleicher Operation kein Thiosinamin. — *Oxydationsversuche.* Die Oxydation des Thiosinbromids mit Bromwasser liefert saure Substanzen, die nicht zu trennen waren. Propylen-ψ-thioharnstoff liefert dagegen β-Methyltaurocarbaminsäure. Dagegen führte die Oxydation mit $KClO_3$ und Salzsäure zu einer *β-Chlorbrommethyltaurocarbaminsäure*, $C_4H_8BrClN_2SO_4$, derbe Krystalle, die unter Aufbrausen bei 210° schmelzen. Durch Zink lieſs sich daraus die β-Methyltaurocarbaminsäure von Gabriel gewinnen, die in das β-Methyltaurin übergeführt wurde. Thiosinamindibromid besitzt also die Constitution II. — Während Falke mit Jodäthyl auf das Bromid zu keinem faſsbaren Producte gelangte, führte die Einwirkung von Jodmethyl zu einem bei 183 bis 184° schmelzenden, gut krystallisirenden *Jodmethylat*; Chlorsilber nicht, wohl aber Silbernitrat, und nachherige Behandlung mit HCl ersetzt darin alles Jod gegen Chlor. Das *Aurat*, $C_5H_{10}N_2SBrCl.AuCl_3$, schmilzt bei 132 bis 133°. Diese methylirte Base ist isomer der durch Brom auf Methylthiosinamin erhaltenen. *Mr.*

G. Errera. Metodo generale di preparatione delle α-bialchilidantoine[1]). — Das Cyanacetamid läſst sich in der Methylen-

[1]) Gazz. chim. ital. 26, 197—211.

gruppe zweimal alkyliren und diese *Dialkylcyanacetamide* reagiren mit Hypobromit unter Bildung von Dialkylhydantoinen, was in folgenden Formeln Erklärung findet:



$$CN-CR_2-CONH_2 + Br_2 + 2KOH = CONH_2-CR_2-NCO + 2KBr + H_2O$$

Die gleiche Reaction mit dem Cyanacetamid selbst durchzuführen, scheitert daran, dafs die Methylengruppe vom Reagens unter Spaltung des Moleküls angegriffen wird. Ob monoalkylirte Cyanacetamide eine analoge Reaction liefern, wurde bisher nicht untersucht. Die Ausbeuten an Dialkylhydantoinen sind nicht immer sehr gut, doch immer so, dafs die Reaction zur Darstellung derselben herangezogen werden kann. Sie werden desto besser, je weniger heftig das Hypobromid wirkt. — *Dibenzylcyanacetamid*, $C_{17}H_{16}N_2O$. Das Cyanacetamid wurde durch Einwirkung von wässerigem Ammoniak auf Cyanessigester gewonnen. 10 g desselben wurden in 150 g heifsem Alkohol gelöst, zu der nicht völlig erkalteten Flüssigkeit eine Lösung von 5,5 g Natrium und 50 g Alkohol zugegeben und rasch gekühlt. Zu der entstehenden Krystallmasse von Natriumcyanacetamid werden 30 g Benzylchlorid zugegeben, worauf beträchtliche Temperaturerhöhung erfolgt. Nach eintägigem Stehen oder einstündigem Erhitzen auf dem Wasserbade wird der Alkohol abdestillirt und Wasser zugesetzt. Das ausfallende Dibenzylcyanacetamid wird aus heifsem Alkohol umkrystallisirt. Es schmilzt bei 165°, ist in kaltem Wasser unlöslich, löst sich leicht in siedendem Alkohol und krystallisirt beim freiwilligen Verdunsten der alkoholischen Lösung in trimetrischen Krystallen ($a:b:c = 0,2880:1:0,30674$; Formen: [010] und [111]). — *α-Dibenzylhydantoin*, $C_{17}H_{16}N_2O_2$. Das gepulverte Dibenzylcyanacetamid wird mit einer Lösung von 1 Mol. Brom in überschüssiger Natronlauge auf dem Wasserbade erwärmt, wobei es sich fast völlig löst. Nach wenigen Stunden fügt man etwas schweflige Säure hinzu und säuert mit Salzsäure an, wobei ein weifser Niederschlag ausfällt, welcher aus dem Hydantoin neben unverändertem Dibenzylcyanacetamid besteht. Er wird wieder mit Natronlauge behandelt, welche ersteres löst und letzteres zurückläfst. Das Filtrat wird mit Säuren gefällt und aus Alkohol umkrystallisirt. Das α-Dibenzylhydantoin schmilzt bei 208 bis 209°. Es ist unlöslich in Wasser, wenig löslich in kaltem Alkohol und krystallisirt aus heifser, alkoholischer Lösung in farblosen, glän-

zenden Blättchen. Es löst sich in Alkalien, nicht aber in kohlensauren Alkalien und verträgt auch kurzes Erwärmen in alkalischer Lösung. — *α-Dinitrodibenzylhydantoin*, $C_{17}H_{14}N_4O_6$. Durch directe Nitrirung erhalten, schmilzt bei 285° unter Zersetzung und krystallisirt aus heifsem Alkohol, in dem es sich spärlich löst, in strohgelben Blättchen. — *Tetrabromdibenzylhydantoin*, $C_{17}H_{12}N_2O_2Br_4$, schmilzt gegen 285°, erweicht aber schon vorher. Es krystallisirt aus heifsem Alkohol in mikroskopischen Blättchen. — *Dipropylcyanacetamid*, $C_9H_{16}N_2O$, wird besser durch successive Alkylirung unter Verwendung von Propylbromid dargestellt. Es schmilzt bei 512 bis 153°, ist in Wasser schwer löslich, weit leichter in Alkohol. — *α-Dipropylhydantoin.* 4 g des Dipropylcyanacetamids wurden mit 8 g Brom und 50 g einer 25 proc. Natronlauge übergossen und die klare gelbe Lösung über freier Flamme erwärmt. Es tritt dann unter Entfärbung heftige Reaction ein, so dafs ein erst ölig abgeschiedener Körper mit den Wasserdämpfen sich verflüchtigt. Nach dem Abkühlen wird filtrirt, schweflige Säure zugesetzt, mit Salzsäure angesäuert und der in Alkali völlig lösliche Niederschlag aus Alkohol umkrystallisirt. Das Hydantoin schmilzt bei 199°. In ähnlicher Weise wurden die Diäthyl- und Dimethylderivate erhalten: *Diäthylcyanacetamid* schmilzt bei 121°, es ist in Wasser und Alkohol leicht löslich. — *Diäthylhydantoin* fällt aus der ziemlich concentrirten Reactionsflüssigkeit beim Ansäuern nur zum Theil aus. Die Mutterlauge wird wieder alkalisch gemacht, zur Trockne verdampft und der Rückstand mit Alkohol oder Aether ausgekocht. Dieser hinterläfst beim Verdampfen wiederum das Hydantoin, welches von etwa beigemengtem Ausgangsmaterial durch Alkali getrennt werden kann. Das Diäthylhydantoin schmilzt bei 165°, ist in Wasser und Aether löslich und krystallisirt aus Alkohol in trimetrischen Krystallen, $a:b:c = 0,83910:1:2,51715$; Formen: (001) (011) (110). — *Dimethylcyanacetamid*, $C_5H_8N_2O$, schmilzt bei 105 bis 106° und sublimirt schon bei 100°. Es ist in Wasser und Alkohol leicht löslich und kann aus letzterem in mefsbaren Krystallen erhalten werden (trikl. System $a:b:c = 1,065485:1:1,018805$; Formen: [100] [010] [001] [110] [$\bar{1}\bar{1}0$] [$0\bar{1}1$] [$\bar{1}\bar{1}2$] [$\bar{1}01$]). — *Dimethylhydantoin* ist schon von Urech[1]) erhalten worden, welcher den Schmelzpunkt 175° angab, Verfasser fand 173 bis 174°. *Tf.*

L. Moulin. Ueber eine neue Reaction des Asparagins[2]). —

[1]) JB. f. 1872, S. 459. — [2]) J. Pharm. Chim. [6] 3, 543; Ref.: Chem. Centr. 67, II, 132.

Dasselbe theilt die Eigenschaft des Saccharins, mit concentrirter Schwefelsäure und etwas Resorcin erhitzt eine gelbgrüne Lösung zu geben, die, in Wasser gegossen, auf Zusatz von Alkalien intensiv grün fluorescirt. Die Beobachtung wurde zuerst an Süfsholzextract gemacht; es zeigte sich, dafs das darin enthaltene Asparagin die Ursache sei. *Y.*

H. Ritthausen. Wassergehalt und Reaction des Alloxantins[1]). — Da in den verbreitetsten Handbüchern der organischen Chemie Widersprüche in Bezug auf *Wassergehalt des Alloxantins* sich finden, so hat Ritthausen verschiedene Präparate getrocknet und gefunden, dafs im Molekül 2 H_2O sich befinden, was der Formel $C_8H_6N_4O_8 . 2H_2O$ entspricht, dieses Wasser wird bei der Temperatur von 107 bis 110° entfernt. Ritthausen giebt auch eine neue *Reaction auf Alloxantin* an. 1 bis 2 mg zerdrückter Krystalle werden auf einem Uhrglase mit einem Tropfen Salpetersäure (1,4 spec. Gewicht) betupft und hierauf über der kleinsten Flamme des Bunsenbrenners die Säure verdunstet; ein Tropfen Ammoniak und wenig Wasser erzeugen *prachtvoll purpurfarbige* Lösung. *Wr.*

H. Ritthausen. Reactionen des Alloxantins aus Convicin der Saubohnen und Wicken[2]). — Anschliefsend an eine frühere Mittheilung[3]) giebt H. Ritthausen noch einige *Reactionen des aus Convicin dargestellten Alloxantins* an. Diese Reactionen beweisen, dafs dieses Alloxantin vollständig identisch mit dem aus Harnsäure erhaltenen ist. Da Convicin auch die allbekannte Harnsäurereaction mit Salpetersäure und Ammoniak oder Kali giebt, so mufs es in der nächsten Beziehung zur Harnsäure stehen. *Wr.*

Cyansäuren.

Berthelot. Recherches sur l'acide cyanique[4]). — Verfasser versuchte durch Einwirkung von verdünnten Säuren auf Kaliumcyanat annähernd die Neutralisationswärme der Cyansäure zu bestimmen. Zu dem Zwecke wurden gleiche Mengen der $^1/_2$ norm. Lösungen des Salzes und der Säure zusammengebracht und nun die thermischen Wirkungen beobachtet, mit der Ueberlegung, dafs die erste Wärmeentwickelung der Verdrängung der Cyansäure entspräche, während dann durch die Zersetzung dieser weitere

---

[1]) Ber. 29, 892—893. — [2]) Daselbst, S. 2106—2107. — [3]) Daselbst, S. 894—896. — [4]) Compt. rend. 123, 337—341.

Wärmetönungen auftreten mufsten, daher wurde auch besonders die anfängliche Wärmetönung beobachtet. Am besten gelang dies bei der Einwirkung von Essigsäure. Es kamen hier 300 ccm $^{1}/_{2}$ norm. Kaliumcyanat und 300 ccm $^{1}/_{2}$ norm. Essigsäure zur Mischung. Es ergab sich die Beziehung: KCNO (gelöst) + $C_2H_4O_2$ (gelöst) = HCNO (gelöst) + $C_2H_3O_2K$ (gelöst) + 1,05 Cal. Diese Wärmetönung war nach $^{1}/_{2}$ bis 1 Minute eingetreten, in der folgenden wurden nur 0,4, in der dritten 1,1 Cal. entwickelt. Es ist daher wahrscheinlich, dafs die beiden letzten Tönungen anderen Reactionen ihre Entstehung verdanken, die Neutralisationswärme der Cyansäure wäre dann: + 13,3 — 1,05 = 12,25 Cal. Kein so günstiges Resultat ergab die Behandlung mit Salzsäure, die Zersetzung verlief sehr schnell und die Wärmetönung schwankte zwischen 1 bis 2 Cal., was für die Cyansäure einen Neutralisationswerth von 11 bis 12 Cal. ergeben würde. Borsäure erhielt die Mischung indifferent, es wurde keine Wärmetönung beobachtet, der Neutralisationswerth mufs also den der Borsäure = + 11,6 Cal. übertreffen. Verfasser kommt für die Neutralisationsgleichung zu dem Werth: CNHO (gelöst) + KOH (gelöst) = CNKO (gelöst) + H_2O + 12,2 Cal. Aus diesen Daten läfst sich die Bildungswärme der Cyansäure berechnen zu:


C + N + H + O = CNHO (gelöst) + 37,0 Cal.


CNH + O = CNHO (gelöst) + 61,4 Cal.

Für die Umwandlung in Ammonbicarbonat ergiebt sich CNHO (gelöst) + $2H_2O$ = $C_2O_4 . H_2O . NH_3$ (gelöst) + 24,0 Cal. Diese Wärmetönung entspricht annähernd der bei der Hydratation der Nitrite und drückt die grofse Unbeständigkeit in Gegenwart von Wasser aus. — Die Bildungswärme des Ammoniumcyanats wird gefolgert aus der Gleichung: CNHO (gelöst) + NH_3 = $CNOHNH_3$ (gelöst) + 10,7 Cal. und würde dann lauten: C + N_2 + H_4 + O + Wasser = $CNOHNH_3$ (gelöst) + 68,9 Cal. Dagegen beträgt die Bildungswärme des Harnstoffs [1]) (gelöst) = 77,2 Cal., so dafs bei der Umwandlung von Ammoniumcyanat in Harnstoff 8,3 Cal. frei werden. *Mr.*

Guinchant. Chaleur de combustion des dérivés cyanés [2]). — Nach Haller und seinen Schülern verstärkt die Einführung einer Cyangruppe in eine mit einem sauerstoffhaltigen Radical verbundene Methyl- oder mit zwei solchen Radicalen verbundene Methylengruppe den sauren Charakter der ursprünglichen Verbindung (während die Einführung des Cyans an und für sich

[1]) Ann. chim. phys. [6] 20, 16. — [2]) Compt. rend. **122**, 943—945.

noch nicht genügt, um den Säurecharakter hervorzubringen); der Verfasser untersuchte nun, ob diese Einführung des Cyans in ursprünglich schon saure Verbindungen sich merklich in der Bildungswärme kund giebt. Durch Zusammenstellung von schon bekannten und Ermittelung einiger neuer Verbrennungswärmen fand er, dafs der Ersatz des Wasserstoffs durch Cyan die Verbrennungswärme der Verbindung um ca. 90 Cal. erhöht und die Bildungswärme um ca. 30 Cal. erniedrigt; eine Beziehung zwischen diesen Zahlen und der Zunahme der Acidität ergiebt sich hieraus nicht. Neu gemessen wurden die Verbrennungswärmen bei: *Cyanessigsäure:* Molekulare Verbrennungswärme bei constantem Volumen 299,4, bei constantem Druck 299,0, Bildungswärme: 87,2. *Cyanacetamid:* 376,7; 376,4; 44,2. *Cyanacetophenon:* 1085,7; 1086,1; 3.6. *Benzoylcyanid:* 940,6; 940,7; —14,2. *Br.*

Guinchant[1]) beschrieb einige von ihm dargestellte neue Derivate der Cyanessigäther. Durch Behandeln der Natriumverbindung des Cyanessigsäure-Methyläthers (1 Mol.) in ätherischer Lösung mit Acetylchlorid (1 Mol.) erhielt er *Acetyldicyanessigsäure-Methyläther*, $C_{10}H_{12}O_5N_2$. Derselbe bildet schöne, bei 101° schmelzende, in Alkohol und heifsem Wasser leicht, in Aether schwer lösliche Krystalle, welche mit Eisenchlorid nicht die rothe Färbung der Diketone, aber, ebenso wie die Triketone, mit Alkali eine goldgelbe Färbung geben. Der Acetyldicyanessigsäure-Methyläther verhält sich wie eine sehr schwache Säure, er zersetzt Carbonate nicht. Beim Erhitzen desselben mit Alkali erhält man das Kaliumsalz einer neuen, bei 240° schmelzenden Säure. Der analog dargestellte *Acetyldicyanessigsäure-Aethyläther* schmilzt bei 83°, ist in Aether leichter, in Wasser schwerer löslich als der Methyläther und giebt beim Behandeln mit Kalihydrat das Kaliumsalz einer neuen Säure. Er krystallisirt in grofsen, klinorhombischen Tafeln. Beobachtete Flächen sind: p, m und a_1; gemessene Winkel: $p:m = 96^\circ 30'$; $m:m = 122^\circ 45'$; $p:a_1 = 49^\circ 20'$. *Wt.*

B. C. Hesse. Ueber Malonnitril und seine Derivate[2]). — Auf Anregung von Nef untersuchte Verfasser das Malonnitril mit der Absicht, festzustellen, ob das Metall sich an Stickstoff oder an Kohlenstoff lagere. Cyanessigester und 20 proc. Ammoniak führten bei 0° zu dem in weifsen, hexagonalen, bei 120° schmelzenden Tafeln krystallisirenden *Cyanacetamid*, $CN.CH_2.CONH_2$, seine Natriumverbindung entspricht der Formel $C_3N_2OH_3Na$. Brom in wässeriger Lösung ergiebt bei 120,5° schmelzendes *Di-*

[1]) Bull. soc. chim. [3] 15, 768. — [2]) Amer. Chem. J. 18, 723—751.

bromcyanacetamid, $Br_2 . C_3 N_2 H_2 O$. Cyanacetamid geht mit PCl_5 in *Malonnitril*, $C_3 H_2 N_2$, über, Schmelzp. 29°, Siedep. $K_{760} = 219$ bis 220°, $K_{11} = 99°$, löst sich am besten in Alkohol, am schwersten in Benzol. Brom führt zum *Monobrommalonnitril*, Schmelzp. 65 bis 66°, und zum *Dibrommalonnitril*, Schmelzp. 109°. Mit ammoniakalischem Silbernitrat entstehen: $C_3 H Ag N_2$ und $C_3 Ag_2 N_2$. Mit Jodäthyl wurden daraus erhalten: *Aethylisocyanid* und *Diäthylmalonnitril*, Schmelzp. 44°, Siedep. $K_{24} = 91$ bis 93°. *Dimethylmalonnitril*, Schmelzp. 32 bis 32,5°, Siedep. $K_{22} = 62$ bis 66°. Die Bildung von Isonitril ist durch die Silberstickstoffbindung zu erklären. Die Natriumsalze reagiren schwieriger und bilden nur Nitril- und Dialkylverbindungen. — Behandelt man Malonnitril mit Natriumalkoholat und Chlorameisensäureäthyläther, so entsteht *Natriumdicyanessigsäureäthylester*, der wie der entsprechende *Methylester* in den meisten Lösungsmitteln unlöslich ist und von concentrirter KOH nicht gespalten wird. Die Methylirung mit Methyljodid in natriumalkoholischer Lösung führt zu Dimethylmalonnitril und zu 82 Proc. des Imidoäthers $(CH_3)_2 (CH) . C . C (=NH)-OCH_3$. Die Behandlung dieses Oels mit concentrirter HCl ergiebt den *Dimethylcyanessigsäuremethylester*, $(CH_3)_2 . (CN) . C . CO_2 CH_3$, Siedep. $K_{20} = 76$ bis 78°. Ueberschufs von Salzsäure und Erhitzen im Bombenrohr führt zu der bei 188° schmelzenden *Dimethylmalonsäure*, $(CH_3)_2 C . (COOH)_2$. Ebenso läfst sich der mit Jodäthyl neben *Diäthylmalonnitril* erhaltene *Imidoester*, Siedep. $K_{15} = 90$ bis 91°, in *Diäthylcyanessigsäureäthylester*, $(C_2 H_5)_2 C . CN . CO_2 C_2 H_5$, Siedep. $K_{14} = 100$ bis 101°, farbloses Oel von stechendem Geruch, überführen. Daneben, sowie beim Kochen von Diäthylmalonnitril mit absolutem Alkohol, werden farblose Tafeln des bei 120° schmelzenden *Diäthylcyanacetamids*, $(C_2 H_5)_2 C . CN . CO . NH_2$, daraus mit concentrirter HCl die *freie Säure*, $(C_2 H_5)_2 C . CN . COOH$, Schmelzp. 57°, Siedep. $K_{18} = 162$ bis 164°, gebildet. Achtstündiges Erhitzen mit concentrirter HCl bei 160° führt zu der Diäthylessigsäure, Siedep. 189 bis 191°. Verfasser bespricht zum Schlufs den Reactionsmechanismus in seinen Synthesen. *Mr.*

Cyanide und Nitrile.

H. B. Dixon, E. H. Stränge und G. Graham [1]) beschrieben die Explosion des Cyans. Beim Messen der Explosionsgeschwindigkeit des Cyans mit Sauerstoff stellte sich heraus, dafs beim Ex-

[1]) Naturw. Rundsch. 11, 26, 332.

plodiren des Cyans mit dem gleichen Volumen Sauerstoff ersteres zu Kohlenoxyd verbrennt, mit zwei Volumen Sauerstoff bildet sich Kohlenoxyd an der Wellenstirn, während hinter derselben Kohlendioxyd entsteht; mit mehr Sauerstoff bildet sich so schnell Kohlendioxyd, dafs hierdurch die Fortpflanzungsgeschwindigkeit der Welle beeinflufst wird. Liefs man 1 Vol. Cyan mit 1 Vol. Sauerstoff explodiren, so ergab sich eine um 5 Proc. gröfsere Geschwindigkeit, als aus der Annahme, dafs Cyan nur an der Wellenstirn zu Kohlenoxyd verbrenne, sich berechnete. Um die Stärke und Dauer der der Explosionswelle folgenden Flamme zu bestimmen, photographirte man die Flammen, die aus den Enden langer, mit dem explosiven Gemisch gefüllter Röhren beim Entzünden hervorschossen. Wenn Cyan mit dem gleichen Volumen Sauerstoff zu Kohlenoxyd verbrennt, so ist die Stärke der Explosion sehr grofs, aber der aus dem Ende des Rohres hervortretende Flammenstrahl sehr gering; beim Verbrennen mit dem doppelten Volumen Sauerstoff unter Bildung von Kohlendioxyd ist die Explosion weniger stark, die auftretende Flamme jedoch lang und sehr hell. Man liefs nun in zwei unter einander befindlichen Röhren verschiedene Mischungen explodiren und photographirte die Flammenerscheinung auf einer mit lichtempfindlichem Papier umhüllten und mit grofser Geschwindigkeit rotirenden Trommel. In allen Fällen war die Stirn der Flamme scharf begrenzt, der hintere Theil verliert sich in einen immer dünner werdenden Streifen; beim Gemisch mit 1 Vol. Sauerstoff war dieser schwach und kurz und hob sich stark ab von dem Hauptbilde, beim Gemisch mit 2 Vol. Sauerstoff ist das Hauptbild nicht so hell, aber der Streifen viel länger und heller. Dies stimmt mit der Annahme, dafs Cyan zunächst zu Kohlenoxyd verbrennt, während die Bildung von Kohlendioxyd als secundärer Vorgang aufgefafst werden mufs. Beim Explodiren desselben Gemisches (1 : 2) im trockenen, wie im feuchten Zustande zeigte sich in den Flammenbildern kein Unterschied, weshalb Wasserdampf die Reaction zwischen Sauerstoff und *nascirendem* Kohlenoxyd anscheinend nicht beeinflufst. Dagegen war bei Photographien von Flammen trockener resp. feuchter Gemische von Kohlenoxyd mit Sauerstoff ein wesentlicher Unterschied bemerkbar; in Gegenwart von Wasserdampf erschien die Flamme intensiver und verkürzt. *Sm.*

E. Bergmann[1]) arbeitete im Anschlufs an die Versuche

---

[1]) Chemikerzeit. **20**, Rep. 96, ferner Chem. Centr. **67**, **1**, 744, 802; J. Frankl. Inst. **847**, 76.

Bueb's *über die Bildung von Cyan aus Ammoniak.* Er fand, dafs beim Ueberleiten von Ammoniak über glühende Holzkohlen Cyanwasserstoff, nicht aber Cyanammonium, entsteht. Unter Anwendung eines Gemisches von durch Pentan carburirtem Leuchtgas und Ammoniak steigt die Menge des gebildeten Cyans, je geringer der Pentangehalt des Leuchtgases war. An Stelle von Leuchtgas kamen auch Kohlenoxyd, Generatorgas, Gemische aus Wasserstoff und Stickstoff zur Verwendung; hier verhält es sich mit der Cyanbildung wie beim ersten Versuch, nur vergröfsert sich die Zersetzung des Ammoniaks. Versuche mit Gemischen von Ammoniak und Kohlenoxyd allein, d. h. ohne Holzkohle, zeigen, dafs nur 0,6 Proc. des Ammoniaks in Cyan übergeführt werden. Bildung von Methan wurde niemals beobachtet; die zur Entstehung von Cyan günstigste Temperatur lag zwischen 1000 bis 1100°. *Sm.*

Paul Lemoult [1]) berichtete über das *Cyanurchlorid*, $(CNCl)_3$. Er erhielt den Körper rein durch sehr langsame Sublimation; das Cyanurchlorid bildet dann prächtige, gefiederte Lamellen. Wasserdampf reagirt mit dem Dampf von Cyanurchlorid unter Bildung von Salzsäure. Er fand folgende thermische Constanten:

	Verbrennungswärme	Bildungswärme, ausgehend von den Elementen
Bei constantem Volumen . .	293,7	107,1 Cal.
Bei constantem Druck . . .	292,9	107,9 Cal.

Der Polymerisation des Chlorcyans in Cyanurchlorid entsprechen + 189,05 Cal. Aus diesen Daten zieht Lemoult den Schlufs: 1. Es erklärt sich die grofse Wärmemenge, die bei der Bildung des Cyanurchlorids frei wird: $3\,CNH$ (flüssig) $+ 6\,Cl$ (Gas) $= (CNCl)_3$ (fest) $+ 3\,HCl$ (Gas) + 244,4 Cal.; 2. ebenso ist die Bildung des Cyanurchlorids aus Cyanursäure mit Hülfe von Phosphorpentachlorid eine exothermische Reaction: $3\,PCl_5$ (fest) $+ 2\,(CNOH)_3$ (fest) $= 3\,POCl_3$ (flüssig) $+ 3\,H_2O$ (Gas) $+ 2\,(CNCl)_3$ (fest) + 76,8 Cal.; 3. die Substitution der drei Hydroxylgruppen durch drei Chlor entspricht 57,16 Cal., also, im Mittel, für jede Substitution 19 Cal.; bei der Umwandlung von Phosphorsäure, $PO(OH)_3$, in Phosphoroxychlorid, $POCl_3$, hat man hingegen 54,4 Cal.; 4. während Chlorcyan von Wasser schon bei gewöhnlicher Temperatur zersetzt wird, ist Cyanurchlorid unter denselben Umständen sehr beständig; selbst mit kochendem Wasser geht Cyanurchlorid gröfstentheils unzersetzt in Lösung, und erst durch langes Kochen mit Wasser wird die Zersetzung in Cyanursäure und Salzsäure vollständig. *Sm.*

---

[1]) Compt. rend. **123**, 1276.

Roland Scholl. Darstellung des Bromcyans, sowie des Mono- und Dibromnitromethans [1]). — Eine 0° kalte Lösung von 65 g KCy (98 Proc.) in 120 g H_2O wird eiskalt unter Schütteln tropfenweise in 150 g mit Wasser überschichtetes Brom eingetragen, wobei die Temperatur nicht ängstlich auf 0° gehalten zu werden braucht. Die Farbe des Broms wird durch tropfenweisen Zusatz von Cyankali gerade zum Verschwinden gebracht und aus dem Wasserbade von 60 bis 70° destillirt, wobei 90 g gleich 90 Proc. *Bromcyan* erhalten werden. Für *Monobromnitromethan* empfiehlt Scholl folgende, von der Vorschrift Tscherniak's ein wenig abweichende Vorschrift: Eine Lösung von 10 g Nitromethan in 50 g absolutem Alkohol wird mit einer Lösung von 3,5 g Na in 70 g absolutem Alkohol versetzt, das ausgefällte Na-Nitromethan mit Aether gewaschen, zwischen Filterpapier getrocknet und allmählich unter Eiskühlung in eine Lösung von 22 g Brom in 100 g CS_2 eingetragen. Dann wird Wasser zugefügt, überschüssiges Brom mit SO_2 entfernt, die CS_2-Schicht destillirt, wodurch 60 g Monobromnitromethan erhalten werden, welches bei nochmaligem Destilliren bei 146° (715 mm) siedet. Das *Dibromnitromethan* konnte Scholl nach der Vorschrift von Tscherniak nicht rein erhalten, was ihn zu der Annahme veranlafst, Tscherniak habe ein Gemenge von Mono- und Tribromnitromethan in Händen gehabt. Folgende Vorschrift führt zum Ziel: Eine Lösung von 20 g Monobromnitromethan in 50 g absolutem Alkohol wird mit einer Lösung von 1,6 g Na in 32 g Alkohol gefällt, das mit Aether gewaschene, mit Fliefspapier getrocknete Salz allmählich in 9,2 g Br in 50 g CS_2 eingetragen, Wasser zugesetzt, das überschüssige Br mit SO_2 entfernt, die CS_2-Schicht abgehoben, der Schwefelkohlenstoff verjagt und der Rückstand im Vacuum (13 mm, Temperatur des Bades 75°) destillirt. Siedep. 58,5 bis 60°. *Mg.*

J. Tscherniak. Einige Bemerkungen zu der Abhandlung „Zur Darstellung des Bromcyans etc.“ von Roland Scholl [2]). — Verfasser verwahrt sich dagegen, dafs das Princip des Scholl'schen Verfahrens neu sei, da er selbst darauf hingewiesen habe, dafs Brom stets im Ueberschufs vorhanden sein müsse, sowie gegen die Bemerkung, dafs Verfassers Dibromnitromethan ein Gemenge gewesen sei; dasselbe sei klar in Alkali löslich, also frei von Tribromnitromethan gewesen. *Mg.*

Roland Scholl. Entgegnung an Herrn Tscherniak [3]). —

[1]) Ber. 29, 1823—1825. — [2]) Daselbst, S. 2078. — [3]) Daselbst, S. 2325.

Scholl erwidert hierauf, dafs es ihm nicht eingefallen sei, ein neues Princip dem von Tscherniak an die Seite zu stellen, hält im Uebrigen die Vortheile seines Verfahrens aufrecht. *Mg.*

Paul Lemoult. Recherches thermiques sur le cyanamide[1]. — Folgende thermochemischen Constanten des Cyanamids wurden bestimmt: *Mol. Verbrennungswärme* 171,78 Cal. bei constantem Volumen, 171,5 Cal. bei constantem Druck. Die entsprechenden *Bildungswärmen* sind — 8,4, resp. — 8,2 Cal. Die *Lösungswärme* ist — 3,59 Cal. Die Bildung des Cyanamids aus Schwefelharnstoff und Quecksilberoxyd entwickelt 25,2 Cal. Die Bildung von Harnstoff aus gelöstem Cyanamid und Wasser würde 20,2 Cal. entwickeln. Die *Lösungswärme in verdünnter Salzsäure* ist von der Lösungswärme in Wasser nicht verschieden, Cyanamid ist in wässeriger Lösung nicht fähig, ein salzsaures Salz zu liefern. — Die *Neutralisation mit Kali und Natron* ergab für gelöstes Cyanamid und ein Molekül gelöste Base 3,72 resp. 3,55 Cal., ein zweites Molekül Base gab ungefähr 0,1 resp. 0,05 Cal., ein drittes Molekül Base hingegen gar keinen thermischen Effect. Ebenso erfolgt die Auflösung von festem Cyanamid in überschüssigem Alkali ohne eine Wärmetönung. — Beim Lösen des festen Körpers in *Ammoniak* werden 2,21 Cal. gebunden, die Neutralisationswärme für gelöstes Cyanamid ist also 1,38 Cal. *H. G.*

H. Drehschmidt[2] benutzt zur Gewinnung von Cyan aus Leuchtgas, Coaksofengasen und dergleichen Gemenge von Erdalkalicarbonaten mit Eisenoxyd. Statt des Eisenoxyds können auch andere Metalloxyde, wie *Zinkoxyd*, verwendet werden, letzteres namentlich dann, wenn das betreffende Gas keinen Schwefelwasserstoff enthält. Diese Gemenge sollen die nur zur Beseitigung von Schwefelwasserstoff aus den Gasen dienende Laming'sche Masse ersetzen, mit dem weiteren Vortheile, dafs diese Gemenge Cyan sehr energisch absorbiren. *Sm.*

H. Bower. Verfahren zur Darstellung von Cyanverbindungen aus lösliche Ferrocyan- und Schwefelcyanverbindungen enthaltenden Flüssigkeiten[3]. — Flüssigkeiten, welche Ferrocyan- und Schwefelcyanverbindungen enthalten (Gaswässer), werden mit Kupferchlorür versetzt, wodurch sich Ferrocyankupfer und Schwefelcyankupfer ausscheiden. Behandelt man dann diesen Niederschlag mit metallischem Eisen, so kann man neben unlöslichem Ferrocyaneisen eine Lösung von Schwefelcyaneisen gewinnen. *Sd.*

---

[1] Compt. rend. **123**, 559. — [2] Zeitschr. angew. Chem. **1896**, S. **663**; D. R.-P. Nr. 88614. — [3] Ber. **29**, Ref. 748; D. R.-P. Nr. 88052.

H. Bower. Darstellung von Cyaniden und Sulfocyaniden[1]. — Die in Gaswasser oder ähnlichen Flüssigkeiten enthaltenen *Cyanide* und *Sulfocyanide* werden mittelst Eisen oder Eisensalzen in Eisenferrocyanid und Eisensulfocyanid übergeführt, worauf unter Zusatz von Kalk das vorhandene Ammoniak abdestillirt werden kann. Die zurückbleibende Flüssigkeit wird mit einem löslichen Kupfersalz behandelt, wobei Kupferferrocyanid und Kupfersulfocyanid gefällt werden. Der noch feuchte Niederschlag wird dann mit fein vertheiltem Eisen (Bohr- oder Feilspäne, reducirtes Eisen) geschüttelt. Das unlösliche Eisenferrocyanid wird abgeschieden und in bekannter Weise in andere Ferrocyanide übergeführt; die Lösung von Eisensulfocyanid dampft man zur Trockne oder zur Krystallisation ein. *Sd.*

W. Foulis und P. F. Holmes[2]) fanden ein Verfahren zur Gewinnung von Cyaniden aus Gasen auf nassem Wege. Es werden Eisenabfälle in Salzsäure gelöst, die Lösung in erhöht liegende Behälter gebracht, von welchen aus dieselbe in die Fällungsbottiche je nach Bedürfnifs übergeführt wird. In letzteren wird die vorhandene Lösung mit äquivalenten Mengen von Alkalicarbonat vermischt; man decantirt den Niederschlag und suspendirt ihn alsdann in verdünnter Alkalilauge. Diese Suspension prefst man durch Elevatoren in eine Mischkammer und mehrere Horizontalscrubber, wo dieselbe mit dem cyanidhaltigen, vorher vom Ammoniak befreiten Leuchtgase in innige Berührung gebracht wird. Nach Ausnutzung der nunmehr Alkaliferrocyanid enthaltenden Flüssigkeit wird vom noch vorhandenen Unlöslichen decantirt, die klare Lösung verdampft in Pfannen, von denen einige im Zugcanal (für concentrirtere Laugen), andere (für die Anfangslaugen) direct über der Feuerung liegen. Die Reinigung der resultirenden Krystallmasse geschieht nach dem Engl. Pat. Nr. 9474, 1892. *Sm.*

James T. Conrey. Some experiments relating to the manufacture of cyanides[3]). — Der Verfasser bespricht verschiedene Verfahren zur Darstellung von Cyaniden, indem er zugleich seine eigenen experimentellen Erfahrungen über dieselben behandelt. Man hatte erkannt, dafs sich in den Hochofengasen auch Cyan befindet. Es ist nun verschiedentlich versucht worden, dieses Cyan als cyanwasserstoffsaures Salz zu gewinnen, indem man Kohle und Kaliumhydrat oft unter Zusatz von Eisen im Luft-

[1]) Ber. 29, Ref. 889; Engl. Pat. Nr. 8330 vom 26. April 1895. — [2]) Engl. Pat. Nr. 15168. — [3]) Chem. Soc. Ind. J. 15, 8—12.

strom (welcher den Stickstoff liefern sollte) stark glühte. Die Ausbeute an Cyanid war aber sehr schlecht und aufserdem mufsten sehr hohe Temperaturen angewendet werden. Auch bei Anwendung von Kohle, Kaliumcarbonat und Ammoniak (als Stickstoffquelle) konnten keine gute Ausbeuten erzielt werden. Young und Macfarlane haben ein Verfahren ausgearbeitet, bei dem ein Gemisch von Kohlenoxyd und Ammoniak in ein geschmolzenes Gemisch von Kaliumhydrat und Kohle eingeleitet wird und haben bedeutend bessere Resultate erzielt. Die Reaction ist sehr träge und die Abnutzung der Apparate durch die hohe Temperatur sehr stark. Der Verfasser nimmt an, dafs bei der gleichzeitigen Einwirkung von KOH, CO und NH_3 auf einander intermediär sich Kaliumamid bildet und dafs dieses mit Kohlenoxyd nach der Gleichung $KNH_2 + CO = KCN + H_2O$ reagirt. Castner läfst auf geschmolzenes, mit Kohle gemischtes Natrium Ammoniak wirken; die Umsetzung geht aber auch nicht ganz vollständig vor sich. Die beste Aussicht auf Erfolg haben die Processe, welche zuerst Sulfocyanid darstellen. Nach Gelis wird Ammoniak und Schwefelkohlenstoff erhitzt. Es vollzieht sich folgende Reaction: $CS_2 + 4NH_3 = NH_4CNS + (NH_4)_2S$ Es entsteht also viel Schwefelwasserstoff, der sich mit Ammoniak verbindet, und so der Reaction entzogen wird. Es werden deshalb nichtflüchtige Basen zugesetzt, um denselben zu binden. Hood und Salamon schlagen dazu den Weldonschlamm vor. Sie erhalten so auch Calcium- und Manganthiocyanat, welches mit Alkalicarbonat umgesetzt wird. Nach Hurter und Hetherington genügt aber schon ein Zusatz von Kalk allein, welcher den Schwefelwasserstoff bindet und dann durch Kohlensäure unter Verjagen des Schwefelwasserstoffs gefällt wird. Der Verfasser hat selbst über diesen Procefs genaue Untersuchungen angestellt und hat gefunden, dafs ein grofser Ueberschufs von Ammoniak und Erhitzen unter Druck die Ausbeute an Sulfocyanid bis zu 95 Proc. steigert. Es bildet sich nämlich Calciumthiocarbonat, welches durch Ueberschufs von Ammoniak unter Druck, wie besondere Versuche gezeigt haben, Calciumthiocyanid liefert. Um das Sulfocyanid in Cyanid überzuführen, hat man verschiedene Methoden angewendet. Einmal hat man den Schwefel oxydirt zu Schwefelsäure mit Permanganat. Das hat aber den Nachtheil, dafs freie Blausäure entsteht. Dann hat man denselben mit Wasserstoff reducirt. Hierbei wird aber der gröfste Theil des Cyanids zerstört. Am besten wirken Metalle in der Hitze, welche den Schwefel aufnehmen, wie Blei oder Zink, weniger gut Zinkstaub.

Nie ist aber die Reaction vollständig. Sogar wenn Eisenpulver auf das vollkommen trockene Sulfocyanid einwirkt, sind die Ausbeuten, wenn nicht grofse Sorgfalt angewendet wird, wechselnd. Zum Schlusse bringt der Verfasser noch eine Beschreibung der Bestimmungsmethoden bei Gemischen verschiedener cyanhaltiger Salze. *Ltm.*

J. Finlay und E. W. Derry[1]) leiten zur *Darstellung von Cyaniden und anderen Cyanverbindungen* einen Strom von ihrem Sauerstoff befreiter und mit Schwefeldioxyd gemischter Luft über eine auf circa 1000° erhitzte Mischung von Kohle und einem Alkalioxyd resp. -carbonat oder einem Oxyd resp. Carbonat der alkalischen Erden (am besten Baryumcarbonat). Beim Auslaugen des Productes erhält man eine Lösung von Cyanid, Rhodanid und Baryumhydroxyd. Zu dieser setzt man eine geringe Menge einer oxydirenden Substanz, leitet durch die Flüssigkeit desoxydirte Luft, d. h. also ein Gemisch von Stickstoff mit wenig Kohlendioxyd, welcher Gasstrom Cyanwasserstoff frei macht und mit sich fortführt, während wieder verwendbares Baryumcarbonat ausfällt. Hierbei wird zugleich das Rhodanid zerlegt in Cyanwasserstoff und Schwefeldioxyd; nach Verdichtung der Blausäure kann das Gemisch von Stickstoff und Schwefeldioxyd zur ersten Operation Benutzung finden. Den verflüssigten Cyanwasserstoff leitet man bei etwa 4° in eine so starke Lösung von Aetznatron, dafs direct Krystalle von Cyannatrium abgeschieden werden. *Sm.*

J. W. Swan und J. A. Kendall. Verfahren zur Darstellung von Cyaniden[2]). — Um beim Schmelzen von Alkali und Kohle im Stickstoffstrome die rasche Zerstörung der Apparate zu verhüten, nimmt man die Schmelze in zwei in einander gesetzten Kobalt- oder Nickelretorten, die auf einem Gefäfs aus feuerfestem Thon ruhen, vor und füllt den Zwischenraum zwischen beiden Retorten mit Wasserstoffgas aus. Das bei hoher Temperatur in das Innere diffundirende Wasserstoffgas soll dem zerstörenden Einflufs der Schmelze entgegenwirken. *Sd.*

N. Caro u. A. Frank. Verfahren zur Darstellung von Cyanverbindungen aus Carbiden[3]). — Carbide der Alkalien oder alkalischen Erden liefern beim Ueberleiten eines Gemisches von Stickstoff und Wasserdampf bei erhöhter Temperatur *Cyanide.* Wurde vorher metallisches Eisen dem Carbid beigemengt, so erhält man Ferrocyansalze. *Sd.*

---

[1]) Engl. Pat. Nr. 10442. — [2]) Ber. 29, Ref. 743; D. R.-P. Nr. 87780. — [3]) Ber. 29, Ref. 816; D. R.-P. Nr. 88363.

Eine Neuerung in der Darstellung von Cyanalkalien brachte J. Pfleger[1]). — In einem mit gut schliefsender Haube und Abzug versehenen Tiegel erhitzt man 1000 Thle. Potasche und 100 Thle. Kohle auf 900°. Durch die geschmolzene Masse bläst man Ammoniak und führt, sobald die Masse anfängt, grau zu werden, mit dem Ammoniak nach und nach die Gesammtmenge der Kohle ein. Nach zweistündiger Zufuhr von Ammoniak und Kohle ist alles Alkali in Cyanid umgewandelt, indem zugleich der Austritt von Kohlenoxyd und Wasserstoff aus dem Tiegel aufhört. Statt Ammoniak kann auch durch die Schmelze mit gleichem Erfolg atmosphärische Luft hindurch geblasen werden. *Sm.*

Zur Herstellung von Cyankalium können auch nach H. Lüttke[2]) Rhodankalium (97 kg) mit Zinkstaub (65 kg) erhitzt werden. Sobald die Masse aufleuchtet, wird die Wärmezufuhr unterbrochen. Beim Auslaugen der erkalteten Masse erhält man Cyankalium (60 kg) in 90 proc. Ausbeute. Das zugleich gewonnene Zinksulfid kann als Anstrichfarbe Verwendung finden. *Sm.*

J. J. Hood u. A. G. Salamon, London. Verfahren zur Herstellung von Alkalicyaniden[3]). — Durch Glühen eines Gemisches von Alkalicarbonat und Zink und Ueberleiten von Ammoniakgas erhält man *Alkalicyanide*: $NH_3 + Na_2CO_3 + Zn = NaCN + NaHO + ZnO + H_2O$. Das gebildete Aetzalkali und das Zinkoxyd können durch Zugabe von etwas Kohle wieder in die Ausgangsmaterialien zurückverwandelt werden. *Sd.*

H. Reichardt und J. Bueb. Verfahren zur Herstellung von Cyanverbindungen aus Schlempe[4]). — Man verkohlt die Schlempe und leitet die sich entwickelnden Gase durch ein Chamottecanalsystem, das bis auf Roth- oder Weifsgluth erhitzt ist. Hierdurch wird der üble Geruch gänzlich zerstört und es bildet sich direct *Cyanammonium.* *Sd.*

Nach H. Bower[5]) gelingt die Herstellung von Ferrocyaneisen aus Rhodaneisen durch Erhitzen mit Kupfer in einem geschlossenen Gefäfse oder einem Autoclaven unter Druck: $3Fe(CNS)_2 + 6Cu = 3Fe(CN)_2 + 6CuS$. Aehnlich reagirt fein vertheiltes Eisen mit *Kupferrhodanür*, das man durch Fällen von Kupferchlorür mit einer löslichen Rhodanverbindung beliebigen Ursprungs erhält:

---

[1]) Zeitschr. angew. Chem. 1896, S. 731; D. R.-P. Nr. 89594. — [2]) Zeitschr. angew. Chem. 1896, S. 731; D. R.-P. Nr. 89607. — [3]) Ber. 29, Ref. 722; D. R.-P. Nr. 87613. — [4]) Ber. 29, Ref. 530; D. R.-P. Nr. 86913. — [5]) Zeitschr. angew. Chem. 1896, S. 671; D. R.-P. Nr. 88951.

$6 CuCNS + 3 Fe = 3 Fe(CN)_2 + 6 CuS$. Beim Behandeln des Gemenges mit Alkalien oder alkalischen Erden resultiren dann lösliche Ferrocyanverbindungen; das Kupfer wird auf bekannte Weise regenerirt. *Sm.*

J. Raschen und J. G. Brock. Darstellung von Cyaniden und Ferrocyaniden aus Sulfocyaniden [1]). — Ein Sulfocyanid wird mit einem Oxydationsmittel, wie einem Nitrat, Chromat, Bleisuperoxyd, Mangansuperoxyd u. s. w., Wasser und einer Säure (wie Schwefelsäure) erhitzt. Am besten wird zuerst ein Ueberchufs des Oxydationsmittels in einem mit Rührwerk versehenen, geschlossenen Gefäfse erhitzt und dann das Sulfocyanid, in Wasser gelöst oder suspendirt, allmählich zugesetzt. Die Mischung wird schliefslich gekocht und das entweichende Cyanwasserstoffgas in Alkali- oder Erdalkalilauge aufgefangen. *Sd.*

J. Raschen und J. G. Brock. Darstellung von Cyaniden und Ferrocyaniden aus Sulfocyaniden [2]). — Die Sulfocyanide werden in auf etwa 96° erwärmte verdünnte Salpetersäure gebracht. Es entweicht ein Gemisch von Cyanwasserstoff und Stickoxyd, welches in einer Serie von mit Alkali- oder Erdalkalilauge beschickten Gefäfsen von ersterem befreit wird. Das abziehende Stickoxyd wird in bekannter Weise zu Salpetersäure regenerirt. Höhere Stickstoffoxyde können vor dem Eintreten des Gasgemisches in die Alkalilauge durch heifses Wasser entfernt werden. Die gewonnene *Cyanidlösung* wird endlich im Vacuum eingedampft oder in ein *Ferrocyanid* übergeführt. *Sd.*

P. H. Walker [3]) berichtete über die Darstellung von Baryum- und Calciumferrocyanid mittelst organischer Basen. Alkalifreies [4]) Baryumferrocyanid erhielt Walker aus ferrocyanwasserstoffsaurem Strychnin, welches er mit Ammoniak zerlegte; das entstandene Ferrocyanammonium wurde nun mit Barytwasser gekocht; das in schönen Krystallen auftretende Product enthält etwas Baryumcarbonat. Ferrocyanwasserstoffsaures Chinolin eignete sich weniger gut; hingegen ergab die Anwendung von ferrocyanwasserstoffsaurem Dimethylanilin günstige Resultate. *Sm.*

H. Bower. Darstellung von Ferrocyaniden [5]). — Bei der üblichen Darstellung von *Ferrocyanid* durch Erhitzen der Alkali-

---

[1]) Ber. 29, Ref. 931; Engl. Pat. Nr. 10956 vom 1. Juni 1895. — [2]) Ber. 29, Ref. 931; Engl. Pat. Nr. 10476 vom 27. Mai 1896. — [3]) Chemikerzeit. 20, Rep. 45. — [4]) Mit Hülfe von Ferrocyankalium dargestellt sind Baryum- und Calciumferrocyanid meist kaliumhaltig. — [5]) Ber. 29, Ref. 889; Engl. Pat. Nr. 8381 vom 27. April 1895.

carbonate mit stickstoffhaltigen Substanzen fügt man gegen Ende der Operation immer in kleinen Mengen Eisensulfocyanid zu. Die Schmelze wird dann mit Wasser ausgezogen und das Ferrocyanid durch Krystallisation gewonnen. *Sd.*

Georg Kafsner [1]) brachte einen Beitrag zur Kenntnifs der Ferricyansalze und ihrer Anwendung als Oxydationsmittel. — Aus den angestellten Versuchen zieht Kafsner folgende Schlüsse: 1. Die Ferro- und Ferricyansalze erleiden durch kaustische Alkalien eine Spaltung (Dissociation) in Eisenhydroxydul resp. Eisenhydroxyd und Cyanalkali; 2. die oxydirende Wirkung der Ferricyansalze kommt dadurch zu Stande, dafs das in der Lösung durch Dissociation gebildete, aber in löslichem resp. colloidalem Zustande vorhandene Eisenoxydhydrat zu Eisenoxydulhydrat reducirt wird, worauf letzteres sofort durch das ebenfalls in Folge Dissociation entstehende Cyanalkali in Ferrocyansalz verwandelt wird; 3. unter Berücksichtigung der unter 1. hervorgehobenen Thatsache und in Verbindung mit anderen, bereits von Otto, Michaëlis, Mendelejeff gewürdigten Erscheinungen dürfen die Ferro- und Ferricyansalze nicht mehr als Salze der Ferro- und Ferricyanwasserstoffsäure aufgefafst, sondern müssen im Sinne der Ansicht von Berzelius wieder als wahre Doppelsalze betrachtet werden, welche man zwar in umständlicher, doch in richtigerer Weise zu schreiben hätte: $Fe(CN)_2 . 4 RCN$ an Stelle von $Fe(CN)_6 R_4$ und $Fe(CN)_3 . 3 RCN$ anstatt $Fe(CN)_6 R_3$; 4. aus Ferricyansalzen wird oberhalb 60° oder durch Einwirkung des Sonnenlichtes aus dem durch Dissociation entstandenen löslichen resp. colloidalen Eisenoxydhydrat unlösliches Eisenoxydhydrat gebildet, welches von dem Cyanalkali nicht mehr in Ferrocyansalz übergeführt wird; 5. erst nach Abscheidung des unlöslichen Eisenoxydhydrats kann das frei gewordene Cyanalkali weitere Veränderung durch Hydrolyse erfahren. Beide Vorgänge bedingen einen zuweilen erheblichen Verlust an Ferricyansalz; 6. alkalische Ferrocyansalzlösungen werden durch Wärme wenig, durch Licht dagegen nur dann zerlegt, wenn zu ihnen ein sauerstoffhaltiges Gas (Luft) Zutritt hat; 7. die Anwendung alkalisch gemachter Lösungen der Ferricyansalze als ein, in Folge fortdauernd möglicher Regenerirung permanent zu benutzendes Oxydationsmittel und Sauerstoffüberträger hat nur bei Temperaturen *unter* 60° und in *vor Licht geschützten* Gefäfsen stattzufinden. Unter diesen Bedingungen ist z. B. die alkalische Lösung des Ferricyankaliums unzersetzt haltbar; 8. die

---

[1]) Arch. Pharm. 234, 330.

Regenerirung gebrauchter Oxydationsbäder erfolgt zweckmäfsig vermittelst aufgeschlossenen Calciumplumbats unter Einleiten von Kohlendioxyd oder kohlendioxydhaltiger Gase. *Sm.*

Edmund H. Miller. Ueber die Ferrocyanide von Zink und Mangan[1]). — Die von Prescott und Johnson für die genannten Salze angegebenen Formeln: $Zn_2Fe(CN)_6$ und $Mn_2Fe(CN)_6$ stimmen mit den Ergebnissen der titrimetrischen Zink- und Manganbestimmung nicht überein. Nach Wyrouboff bildet sich das normale Salz $Zn_2Fe(CN)_6 + 4H_2O$, wenn man Ferrocyanwasserstoffsäure auf Zinksalze reagiren läfst, während bei Einwirkung von Ferrocyankalium das Doppelsalz $3Zn_2Fe(CN)_6 . K_4Fe(CN)_6 + 12H_2O$ entstehen soll. In analoger Weise soll sich nach Wyrouboff auch ein Doppelsalz bei Einwirkung von Ferrocyankalium auf Mangansalze bilden von der Formel: $5Mn_2Fe(CN)_6 . 4K_4 . Fe(CN)_6 + 4H_2O$, während Ferrocyanwasserstoffsäure und Mangansalz das normale Salz $Mn_2Fe(CN)_6 + 7H_2O$ liefern. Stone nimmt hingegen für dieses Salz die Formel $Mn_3Fe_2(CN)_{12}$ an, welche Annahme, wenn sie auch zu praktisch richtigen Ergebnissen führt, unbegründet ist. Ziemlich dieselben Resultate erhält man nach Versuchen des Verfassers auch, wenn man die Wyrouboff'sche Formel zu Grunde legt. Zur Titration verwendet Verfasser anstatt Uran Platinchlorwasserstoffsäure als Indicator, der durch Salzsäure nicht beeinflufst wird und in der Wärme eine smaragdgrüne Färbung als Endreaction ergiebt. *Tr.*

K. A. Hofmann. Ueber das Nitroprussidnatrium[2]). — Der Verfasser hat im Anschlufs an Playfair, der beobachtete, dafs beim Behandeln von Nitroprussidnatrium oder -kalium mit Natron- resp. Kalilauge intensive Rothfärbung eintritt und der schon die Kaliumhydroxydverbindung analysirt hat, auch die entsprechende Natronhydratverbindung dargestellt, indem er eine Lösung des Nitroprussidnatriums mit Natronlauge versetzte und dann mit Alkohol fällte. Das erst syrupartige Product krystallisirte über Schwefelsäure im Vacuum zu schönen, gelb und roth pleochroitischen Krystallen, deren Analyse zur Formel $FeC_5N_6O_2Na_4H . 10H_2O$ führte. Auch stellte er ein entsprechendes Silbersalz von der Formel $FeC_5N_6O_2Ag_4H . 2H_2O$ dar, indem er die Lösung des ersteren in Silbernitratlösung, die zur Vermeidung der Bildung von Silberoxyd mit neutraler Ammonnitratlösung versetzt war, eingofs. Dafs diese Salze nicht blofse Gemenge der gewöhnlichen

---

[1]) Amer. Chem. Soc. J. 18, 1100—1102; Ref.: Chem. Centr. 68, I, 283—284. — [2]) Zeitschr. anorg. Chem. 11, 278—287.

ist
zu
ch
K
alze
tellt
ro-
Spal
und C
mit da
n geb
Eisen
zteres
die Cyan
ntigung
ng mit a
ardigten
it mehr
fgefafst,
ns wiede
nan zwar i
hätte: F
3 RCN an
600 oder
issociation
rat unlöslich
ali nicht me
scheidung de
ne Cyanalkal
Beide Vorg
an Ferricya
durch Wärme
enn zu ihnen
Anwendung al
als ein, in Folg
t zu benutzend
r bei Tempera
sen stattzufinde
sche Lösung d

Arch. Ph

wird
durch
zusammen-
gegenwart
spricht
natrium
derselben

das Prussidnatrium unter Bildung des früher aus Nitroprussidnatrium durch Reduction mit Natriumamalgam oder durch Ammoniak gewonnenen, als Amidoprussidnatrium bezeichneten Productes. Diese Bezeichnung ist demnach in Ammoniakprussidnatrium umzuändern; die Verbindung kann als Metallammoniakverbindung aufgefaſst werden. Durch Natriumnitrit resp. -sulfit wird aus derselben unter Ammoniakentwickelung das quaternäre *Nitroprussidnatrium* resp. das *Sulfitprussidnatrium* gebildet. Das quaternäre Nitroprussidnatrium endlich läſst sich durch Einwirkung von Natrium- oder Kaliumarsenit in das entsprechende *Arsenitprussidnatrium* resp. *-kalium* von den Formeln $Fe(CN)_5AsO_3Na_4H_2 + 9H_2O$ und $Fe(CN)_5AsO_3K_4H_2 + 4H_2O$ überführen, welche dem Sulfitprussidnatrium auſserordentlich ähnlich sind. Das Studium der Einwirkung von Hydroxylamin auf Nitroprussidnatrium, wodurch ein intensiv roth gefärbter Körper entsteht, ist noch nicht abgeschlossen, doch glaubt Verfasser ein Reductionsproduct des Ammoniakprussidnatriums vor sich zu haben. Auch die Violettfärbung des Nitroprussidnatriums durch Schwefelalkalien und die Rothfärbung durch Mercaptane ist zweifellos auf einen Reductionsvorgang zurückzuführen. Allerdings konnte Verfasser das gefärbte Product seiner Unbeständigkeit wegen nicht fassen, die Färbung verschwindet und dann konnte die Gegenwart des Ammoniakprussidnatriums erkannt werden; auſserdem wird auch aus letzterem durch Oxydationsmittel wie Chlorkalk eine intensive Violettfärbung erzeugt. *Ltm.*

L. Barthe. Quecksilberoxycyanid [1]. — Quecksilberoxycyanid soll Anwendung finden als Antisepticum an Stelle des Sublimates. Nach Dorvault wird dasselbe durch Auflösen von gelbem Quecksilberoxyd in heiſser wässeriger Lösung von Cyanquecksilber erhalten, wobei die Temperatur 75° nicht übersteigen soll. Das aus der filtrirten Lösung bei freiwilligem Verdunsten krystallisirende Salz hat die Zusammensetzung $HgO.Hg(CN)_2$. Zur Darstellung werden 200 g Quecksilbercyanid in 1 500 ccm Wasser gelöst und das gelbe Quecksilberoxyd eingetragen, wobei eine Entwickelung von Blausäure zu beobachten ist. Bei Verwendung des Salzes, welches sehr schwer in Wasser löslich ist, beobachtet man eine Einwirkung auf die vernickelten und stählernen Instrumente des Arztes, indem sich Quecksilber abscheidet und Blausäure entwickelt wird. Dieselben nachtheiligen Eigenschaften zeigt auch ein leichter lösliches Oxycyanid von der Formel HgO.3Hg

[1]) J. Pharm. Chim. [6] 3, 182—184.

$(CN)_2$. Die Salze sind also für die Anwendung als Antiseptica nicht verwendbar. *Ltm.*

Raoul Varet[1]) veröffentlichte Untersuchungen über die Verbindungen von Quecksilbercyanid mit Halogensalzen. I. *Jodocyanide: Kaliumquecksilberjodocyanid* besitzt die Zusammensetzung $4\,Hg(CN)_2 . 4\,KJ . H_2O$ [2]); nach Berthelot ist seine Bildungswärme = + 13,0 Cal. — *Natriumquecksilberjodocyanid*, $2\,Hg(CN)_2 . 2\,NaJ . 4\,H_2O = Hg(CN)_2 . 2\,NaCN . HgJ_2 . 4\,H_2O$, krystallisirt aus einer Lösung von 100 g Quecksilbercyanid und 80 g Jodnatrium [3]); Bildungswärme + 24,7 Cal. — *Ammoniumquecksilberjodocyanid*, $4\,Hg(CN)_2 . 4\,NH_4J . H_2O = 2\,Hg(CN)_2 . 2\,NH_4CN . 2\,HgJ_2 . H_2O$, erhält man beim langsamen Eindunsten einer Lösung von 100 g Quecksilbercyanid und 100 g Jodammonium auf dem Wasserbade in Form schwach gelblicher Lamellen; Bildungswärme + 15 Cal. — *Lithiumquecksilberjodocyanid*, $2\,Hg(CN)_2 . 2\,LiJ . 7\,H_2O = Hg(CN)_2 . 2\,LiCN . HgJ_2 . 7\,H_2O$, entsteht durch Eintragen einer concentrirten Jodlithiumlösung in eine bei 50 bis 60° gesättigte Lösung von Quecksilbercyanid [15 g LiJ auf 25 g $Hg(CN)_2$]. In der so erhaltenen Flüssigkeit löst man eine neue Menge Quecksilbercyanid unter Hinzufügen von Jodlithium. Die bis zur Syrupsdicke eingedunstete Flüssigkeit läfst grofse Lamellen auskrystallisiren; Bildungswärme + 50 Cal. — *Baryumquecksilberjodocyanid*, $2\,Hg(CN)_2 . BaJ_2 . 6\,H_2O = Hg(CN)_2 . Ba(CN)_2 . HgJ_2 . 6\,H_2O$, resultirt [3]) beim Krystallisiren einer Lösung von 100 g Quecksilbercyanid und 130 g Jodbaryum; Bildungswärme + 31,6 Cal. — *Strontiumquecksilberjodocyanid*, $2\,Hg(CN)_2 . SrJ_2 . 7\,H_2O = Hg(CN)_2 . Sr(CN)_2 . HgJ_2 . 7\,H_2O$ [4]), hinterbleibt beim Eindunsten einer Lösung von 100 g Quecksilbercyanid und 125 g krystallisirten Jodstrontiums in Form glänzender Lamellen; Bildungswärme + 41,8 Cal. — *Calciumquecksilberjodocyanid*, $2\,Hg(CN)_2 . CaJ_2 . 7\,H_2O = Hg(CN)_2 . Ca(CN)_2 . HgJ_2 . 7\,H_2O$ [5]), durch Verdunsten einer Lösung mit 100 g Quecksilbercyanid und 150 g krystallisirten Jodcalciums dargestellt, bildet schöne Lamellen; Bildungswärme + 49,5 Cal. — *Magnesiumquecksilberjodocyanid*, $2\,Hg(CN)_2 . MgJ_2 . 8\,H_2O = Hg(CN)_2 . Mg(CN)_2 . HgJ_2 . 8\,H_2O$, wird erhalten durch Eintragen kleiner Portionen von 160 g krystallisirtem Magnesiumjodid in eine bei 60° gesättigte Lösung von Quecksilbercyanid; in dieser Flüssigkeit

[1]) Ann. chim. phys. [7] 8, 240. — [2]) Das Salz wurde untersucht von Caillet, Souville, Winckler, Preufs, Baillet, Berthelot. — [3]) Vgl. auch Custer; derselbe erhielt jedoch ein *Baryumsalz*, $2\,Hg(CN)_2 . BaJ_2 . 4\,H_2O$. — [4]) Custer hat das *Strontiumsalz*, $2\,Hg(CN)_2 . SrJ_2 . 6\,H_2O$, dargestellt. — [5]) Poggiale fand ein *Calciumsalz*, $2\,Hg(CN)_2 . CaJ_2 . 6\,H_2O$.

löst man eine neue Menge Quecksilbercyanid unter Zugabe von Jodmagnesium. Beim Eindunsten resultiren grofse durchsichtige, schwach gelbliche Lamellen; Bildungswärme + 69,1 Cal. — *Cadmiumquecksilberjodocyanid*, $2\,Hg(CN)_2 \,.\, CdJ_2 \,.\, 8\,H_2O = Hg(CN)_2 \,.\, Cd(CN)_2 \,.\, HgJ_2 \,.\, 8\,H_2O$, entsteht beim Eintragen von 100 g fein gepulverten Quecksilbercyanids in eine kochende, gesättigte Lösung von 160 g Jodcadmium als feine durchsichtige Lamellen; Bildungswärme + 17 Cal. — II. *Bromocyanide: Kaliumquecksilberbromocyanid* besitzt nach Berthelot die Zusammensetzung $2\,Hg(CN)_2 \,.\, 2\,KBr \,.\, 3\,H_2O$ [1]; Bildungswärme + 12,5 Cal. — *Natriumquecksilberbromocyanid*, $2\,Hg(CN)_2 \,.\, 2\,NaBr \,.\, 4\,H_2O$ [2]), bildet sich beim Eindunsten einer Lösung gleicher Mengen der Componenten; Bildungswärme + 18,52 Cal. — *Ammoniumquecksilberbromocyanid*, $2\,Hg(CN)_2 \,.\, 2\,NH_4Br \,.\, 2\,H_2O$, krystallisirt beim Eindunsten einer Lösung von 100 g Quecksilbercyanid und 75 g Bromammonium; Bildungswärme + 7,23 Cal. — *Lithiumquecksilberbromocyanid*, $2\,Hg(CN)_2 \,.\, 2\,LiBr \,.\, 7\,H_2O$, entsteht beim Eintragen kleiner Mengen Bromlithium (60 g) in eine bei 80° gesättigte Lösung von Quecksilbercyanid (100 g); Bildungswärme + 36,26 Cal. — *Baryumquecksilberbromocyanid*, $2\,Hg(CN)_2 \,.\, BaBr_2 \,.\, 7\,H_2O$ [3]), resultirt beim Eindampfen einer Lösung von 100 g Quecksilbercyanid und 100 g krystallisirten Brombaryums auf dem Wasserbade; Bildungswärme + 20,27 Cal. — *Strontiumquecksilberbromocyanid*, $2\,Hg(CN)_2 \,.\, SrBr_2 \,.\, 6\,H_2O$ [3]), hinterbleibt als feine glänzende Nädelchen beim Eindunsten einer Lösung von 100 g Quecksilbercyanid und 80 g krystallisirten Bromstrontiums; Bildungswärme + 29,84 Cal. — *Calciumquecksilberbromocyanid*, $2\,Hg(CN)_2 \,.\, CaBr_2 \,.\, 7\,H_2O$ [4]), bildet sich in Form feiner glänzender Nädelchen, wenn eine Lösung von 100 g Quecksilbercyanid und 80 g krystallisirten Bromcalciums eingedampft wird; Bildungswärme + 40,47 Cal. — *Magnesiumquecksilberbromocyanid*, $2\,Hg(CN)_2 \,.\, MgBr_2 \,.\, 8\,H_2O$, ist hygroskopisch, sehr leicht löslich und verändert sich an der Luft. In eine gesättigte Lösung von Quecksilbercyanid (25 g) tropft man bei 50° eine concentrirte Lösung von Brommagnesium (15 g) und verdampft bis zur Syrupsconsistenz, wobei weifse Lamellen sich abscheiden; Bildungswärme + 54,71 Cal. — *Zinkquecksilberbromocyanid*, $2\,Hg(CN)_2 \,.\, ZnBr_2 \,.\, 8\,H_2O$, wird erhalten in Form weifser,

---

[1]) Brett u. Caillet erhielten ein *Bromocyanid*, $2\,Hg(CN)_2 \,.\, 2\,KBr \,.\, 2\,H_2O$. — [2]) Poggiale hatte das gleiche Salz erhalten. — [3]) Berthelot beschrieb die *Verbindung*, $2\,Hg(CN)_2 \,.\, BaBr_2 \,.\, 6\,H_2O$, ferner das *Strontiumsalz*, $2\,Hg(CN)_2 \,.\, SrBr_2 \,.\, 6\,H_2O$. — [4]) Custer schreibt dem *Salz* die Formel $2\,Hg(CN)_2 \,.\, CaBr_2 \,.\, 5\,H_2O$ zu.

dem Bromquecksilber ähnlicher Krystalle. In eine heifs gesättigte Lösung von Quecksilbercyanid (100 g) bringt man Tropfen für Tropfen eine concentrirte Lösung von Bromzink (46 g). Durch Umschütteln löst sich der jedesmal entstehende Niederschlag von Cyanzink fast vollständig wieder auf; das ungelöst Gebliebene wird schliefslich durch Filtration entfernt und die klare Lösung abgekühlt; Bildungswärme + 31,15 Cal. — *Cadmiumquecksilberbromocyanid* resultirte in zwei Formen: $4\,Hg(CN)_2 . 2\,CdBr_2 . 9\,H_2O$ und $Hg(CN)_2 . CdBr_2 . 3\,H_2O$. Das erstere Salz erhält man durch Eintragen kleiner Mengen Bromcadmiums (18 g) in eine heifs gesättigte Lösung von 25 g Quecksilbercyanid als feine Nadeln, das zweite durch Eindunsten einer Lösung von 25 g Quecksilbercyanid und 30 g Bromcadmium auf dem Wasserbade als sehr harte Kryställchen; die Bildungswärme des letzteren Salzes beträgt + 10,5 Cal. — III. *Chlorocyanide: Kaliumquecksilberchlorocyanid*, $2\,Hg(CN)_2 . 2\,KCl . 2\,H_2O$ [1], hat nach Berthelot die Bildungswärme + 6,0 Cal. — *Natriumquecksilberchlorocyanid*, $4\,Hg(CN)_2 . 4\,NaCl . 5\,H_2O$ [2], feine, durchsichtige Nädelchen, wird durch Eindunsten einer Lösung von 100 g Quecksilbercyanid und 35 g Chlornatrium dargestellt; Bildungswärme + 7,95 Cal. — *Ammoniumquecksilberchlorocyanid*, $4\,Hg(CN)_2 . 4\,NH_4Cl . 3\,H_2O$ [3], beim Verdunsten einer Lösung von 100 g Quecksilbercyanid und 65 g Chlorammonium entstehend, besitzt die Bildungswärme + 1,5 Cal. — *Lithiumquecksilberchlorocyanid*, $2\,Hg(CN)_2 . 2\,LiCl . n\,H_2O$ [n wahrscheinlich = 7], resultirt beim Verdunsten einer Lösung von 100 g Quecksilbercyanid und 60 g Chlorlithium als sehr hygroskopische Krystallmasse; in gelöstem Zustande gab der Körper die Bildungswärme + 0,44 Cal. — *Baryumquecksilberchlorocyanid*, $2\,Hg(CN)_2 . BaCl_2 . 5\,H_2O$ [4], krystallisirt in feinen, glänzenden Nädelchen beim Concentriren einer Lösung von 100 g Quecksilbercyanid und 80 g Chlorbaryum; Bildungswärme + 13,55 Cal. — *Strontiumquecksilberchlorocyanid*, $2\,Hg(CN)_2 . SrCl_2 . 6\,H_2O$ [5], hinterbleibt aus einer Lösung von 100 g Quecksilbercyanid und 85 g krystallisirtem Chlorstrontium; Bildungswärme + 21,25 Cal. — *Calciumquecksilberchlorocyanid*, $2\,Hg(CN)_2 . CaCl_2 . 6\,H_2O$ [5], bildet, aus einer Lösung von 100 g Quecksilbercyanid und 100 g krystalli-

---

[1]) Das *Salz* ist von Desfosses, Brest, Longchamp studirt worden. — [2]) Poggiale beschreibt ein *Chlorcyanid*, $Hg(CN)_2 . NaCl$; Varet konnte dieses Salz nicht erhalten. — [3]) Poggiale bekam ein *Salz*, $Hg(CN)_2 . NH_4Cl$. — [4]) Nach Poggiale ist das *Salz*, $2\,Hg(CN)_2 . BaCl_2 . 4\,H_2O$, nach Custer $2\,Hg(CN)_2 . BaCl_2 . 6\,H_2O$. — [5]) Poggiale hat das gleiche Salz dargestellt.

sirten Chlorcalciums anschiefsend, feine, stark glänzende Nädelchen; Bildungswärme + 26,5 Cal. — *Magnesiumquecksilberchlorocyanid*, $2\,Hg(CN)_2 . MgCl_2 . 6\,H_2O$ [1]), durch Krystallisation einer Lösung von 100 g Quecksilbercyanid und 80 g krystallisirtem Chlormagnesium dargestellt, erscheint in Form feiner Nädelchen; Bildungswärme + 40,8 Cal. — *Zinkquecksilberchlorocyanid*, $2\,Hg(CN)_2 . ZnCl_2 . 7\,H_2O$ [2]), entsteht sowohl aus Quecksilbercyanid und Chlorzink, als auch aus Quecksilberchlorid und Cyanzink in Gestalt grofser prismatischer Tafeln; Bildungswärme + 23,89 Cal. — *Cadmiumquecksilberchlorocyanid*, $2\,Hg(CN)_2 . CdCl_2 . 2\,H_2O$, resultirt bei tropfenweisem Zusatz einer concentrirten Lösung von Chlorcadmium (20 g) zu einer bei 80° gesättigten Lösung von Quecksilbercyanid (25 g); den sich bildenden Niederschlag löst man jedesmal mit heifsem Wasser und verdampft schliefslich die klare Lösung auf dem Wasserbade, aus welcher beim Erkalten kleine Kryställchen des Salzes sich abscheiden; Bildungswärme — 6,48 Cal. [3]). — *Unterschiede zwischen dem an Quecksilber gebundenen von dem mit anderen Metallen vereinigten Cyanradical.* Ausgehend von der Reaction von Hlasiwetz zwischen Cyankalium und Pikrinsäure, wobei sich bekanntlich Kaliumisopurpurat bildet, wurde das Verhalten mehrerer *Metallcyanide* gegen Pikrinsäure und Pikrate untersucht; es zeigte sich, dafs 1. die Cyanide von Silber, Quecksilber, Kupfer keine Farbenreaction geben; 2. die Cyanide der Metalle der Alkalien und alkalischen Erden, ferner diejenigen von Zink und Cadmium reagiren unter Bildung der *rothen* Lösung der Isopurpurate; 3. das Zinkcyanid reagirt langsamer als die Cyanalkalien; mit pikrinsaurem Ammonium liefert es Ammoniumisopurpurat, mit Pikrinsäure aber ein Gemisch des Isopurpurats von Zink und Ammonium. Nach den thermochemischen Daten läfst sich übrigens voraussehen und beweisen, dafs bei der Einwirkung von Pikrinsäure oder Pikraten auf Metallcyanide sich stets Isopurpurate bilden werden, wenn die Pikrinsäure im Stande ist, aus dem Metallcyanid die Blausäure in Freiheit zu setzen; im umgekehrten Falle tritt keine Reaction ein. — *Reaction der Kupfersalze mit Metallcyaniden.* Das Verhalten von Kupfersalzen gegen Cyankalium ist schon von Gmelin, Bolard u. A. studirt worden. Auf Zusatz kleiner Mengen von

[1]) Wurde auch von Poggiale erhalten. — [2]) Poggiale bekam aus Quecksilbercyanid und Chlorzink das *Salz*, $2\,Hg(CN)_2 . ZnCl_2 . 6\,H_2O$. — [3]) Einige weitere *thermochemische Daten über Quecksilbercyanid* sind im Originale nachzusehen.

Kupferchlorid (2 Mol.) zu einer kochenden Lösung von Quecksilbercyanid [1]) (3 Mol.) fällt jedoch unter Schwarzfärbung der Flüssigkeit und Entwickelung von Cyan ein lila Niederschlag aus, der, bei 100° getrocknet, die Zusammensetzung $2Hg(CN)_2 . 2CuCN . HgCl_2$ besitzt. Lange andauerndes Kochen mit Wasser zersetzt den *Körper*, indem Kupfercyanür gebildet wird; ebenso wird derselbe von Ammoniak angegriffen; unter dem Mikroskope zeigt er krystalline Structur. Fügt man zu einer kochenden, concentrirten Lösung von Kupferchlorid eine verdünnte Lösung von Quecksilbercyanid, so wird Cyan frei und es scheidet sich *Kupfercyanür* ab. Blaue, durchsichtige Nädelchen des *Salzes*, $2Hg(CN)_2 . CuCl_2 . 6H_2O$, entstehen beim Hinzufügen kleiner Quantitäten Kupferchlorid (1 Mol.) zu einer concentrirten Lösung von Quecksilbercyanid (2 Mol.) unterhalb 25°; in der so erhaltenen Flüssigkeit löst man eine neue Menge Quecksilbercyanid, alsdann Kupferchlorid im geringen Ueberschufs, filtrirt und stellt in eine Kältemischung; das Salz verwittert leicht, löst sich sehr leicht in Wasser und Ammoniak; beim Kochen seiner wässerigen Lösung entwickelt sich Cyan und der oben erwähnte Körper $2Hg(CN)_2 . 2CuCN . HgCl_2$, gemengt mit mehr oder weniger Kupfercyanür, scheidet sich ab. Bringt man einen grofsen Ueberschufs von Kupferchlorid bei niedriger Temperatur mit Quecksilbercyanid zusammen, so resultiren grüne, sehr harte *Krystalle*, $Hg(CN)_2 . CuCl_2 . 6H_2O$; sie sind ziemlich löslich in Wasser und Ammoniak; beim Kochen zersetzt sich ihre Lösung, wie diejenige des vorigen Salzes. *Kupferbromid* liefert analog den lila Niederschlag des *Körpers*, $2Hg(CN)_2 . 2Cu(CN)_2 . HgBr_2$, ferner in der Kälte blaue resp. grüne *Krystalle*, $2Hg(CN)_2 . CuBr_2 . nH_2O$, resp. $Hg(CN)_2 . CuBr_2 . nH_2O$, welche aber nicht analysenrein erhalten wurden. *Kupferjodür* setzt sich mit Quecksilbercyanid, sowohl in der Kälte, wie beim Kochen, stets um nach der Gleichung: $Hg(CN)_2 + 2CuJ = HgJ_2 + 2CuCN$ [2]). *Kupfersulfat*, *-nitrat*, *-pikrat*, *-acetat* sind auf Quecksilbercyanid, ob kalt, ob heifs, ohne Einwirkung; ebenso kann *Cyansilber* mit einer Lösung von Kupfersulfat resp. -nitrat stundenlang ohne merkbare Veränderung erhitzt werden, während mit *Kupferchlorid* und *-bromid* folgende Reaction vor sich geht: $4AgCN + 2CuX_2 = 4AgX + 2CuCN + (CN)_2$; X = Cl, Br.

[1]) Vgl. F. W. Schmidt, *Einwirkung von Kupferoxydsalzen auf Quecksilbercyanid*, Chemikerzeit. 1896, S. 420. — [2]) *Kupferchlorür* und *-bromür* wirken auf Quecksilbercyanid in der Kälte nicht ein; beim Kochen reagirt nur das Kupferbromür.

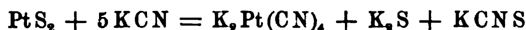
Indem also die *Kupfersalze*[1]) mit den Cyaniden der Alkalien, alkalischen Erden, des Magnesiums, Zinks, Cadmiums eine doppelte Umsetzung geben, während sie sich gegen Quecksilbercyanid und Silbercyanid anders (siehe oben) verhalten, so können die beschriebenen Reactionen ebenfalls dazu dienen, das an Quecksilber gebundene Cyan zu unterscheiden von Cyan in Verbindung mit den Alkalimetallen u. s. f. — *Constitution der Jodo-, Bromo- und Chlorocyanide.* Wenn man in Lösung Quecksilbercyanid zusammenbringt mit einem Salz der Alkalien oder alkalischen Erden, tritt mehr oder weniger eine doppelte Umsetzung ein, insofern die an das Salz gebundene Säure im Stande ist, aus dem Quecksilbercyanid Blausäure frei zu machen. Aus der gleichen Ursache vollzieht sich in wässeriger Lösung die Vereinigung von Quecksilbercyanid mit einem anderen Salze nicht ohne, wenn auch nur sehr geringen Austausch der Säureradicale. Auf Grund der Reactionen und der thermochemischen Daten muſs man daher annehmen, daſs die *Jodocyanide* nicht die Zusammensetzung $2Hg(CN)_2 . MJ_2 . nH_2O$ besitzen, sondern im festen, sowie gelösten Zustande nichts anderes sind als *Tripelsalze*, $Hg(CN)_2 . M(CN)_2 . HgJ_2 . nH_2O$. Die Lösungen der *Bromocyanide* enthalten hingegen *Doppelsalze* der Form $2Hg(CN)_2 . MBr_2 . nH_2O$, neben einer gewissen Menge der *Tripelsalze*, $Hg(CN)_2 . M(CN)_2 . HgBr_2 . nH_2O$, deren Quantität beim Erhitzen der Lösung zunimmt. Die *Chlorocyanide* jedoch sind im gelösten Zustande wesentlich *Doppelsalze*, $2Hg(CN)_2 . MCl_2 . nH_2O$; unter dem Einfluſs der Wärme verwandeln sie sich aber theilweise in die *Tripelsalze*, $Hg(CN)_2 . M(CN)_2 . HgCl_2 . nH_2O$, deren Existenz, allerdings in sehr geringer Menge, schon in der gewöhnlichen wässerigen Lösung angenommen werden darf. *Sm.*

R. Varet. Recherches sur les cyanures doubles[2]). — Verfasser hat früher[3]) bereits die Doppelcyanide des Quecksilbers beschrieben und damals gezeigt, daſs für diese die alte Eintheilung nach der Stabilität unzureichend ist. Die Resultate haben Verfasser veranlaſst, auch die Doppelcyanide des Silbers und des Nickels zu untersuchen. Die *Silberdoppelcyanide* entsprechen im festen Zustande der Formel $2AgCy . MCy_2$, wo M zwei Atome eines Alkalimetalls und ein Atom eines Erdalkalimetalls vorstellt. Sie lassen sich durch Dialyse nicht trennen. Die thermischen Werthe, die bei der Vereinigung verdünnter Lösungen der Alkali- und

[1]) Den Kupfersalzen analog sollen sich noch verhalten die Salze des Zinks, Nickels, Kobalts und Mangans; vgl. F. W. Schmidt, *Einwirkung von Quecksilbercyanid auf Nickelsalze*, Chemikerzeit. 1896, S. 633. — [2]) Compt. rend. 123, 118—119. — [3]) Siehe vorstehendes Referat.

Erdalkalicyanide mit festem AgCy auftreten, entsprechen fast genau den Bildungswärmen von Salzen aus ausgesprochenen Säuren und Basen. Es ist daher begründet, anzunehmen, dafs diese Doppelverbindungen als Salze complexer, nicht im freien Zustande beständiger Säuren anzusehen sind. Dies würde beim Silber die Annahme einer Silbercyanwasserstoffsäure bedingen. Genau so verhalten sich auch die *Nickelverbindungen.* In Uebereinstimmung hiermit sind die von Berthelot über die Doppelsalze ausgesprochenen Ansichten. *Mr.*

Arnulf Schertel. Darstellung der Salze der Platincyanwasserstoffsäure, $Pt(CN)_4H_2$ [1]). — Es wird die Eigenschaft des bei 60 bis 70° aus Platinchloridlösung gefällten Platinsulfids, sich in Cyankaliumlösung zu lösen, nach der Gleichung:



$$PtS_2 + 5KCN = K_2Pt(CN)_4 + K_2S + KCNS$$

zur Darstellung der Salze der Platincyanwasserstoffsäure benutzt. Dieselben krystallisiren mit 3 Mol. Wasser zuerst aus der Lösung aus. Wird reines Cyankalium verwendet, so bildet sich $K_2Pt(CN)_4 + 3H_2O$, wendet man aber das käufliche, Cyannatrium enthaltende Salz an, so entsteht $KNaPt(CN)_4 + 3H_2O$ in orangefarbenen Krystallen mit blauem Oberflächenschimmer und zeisiggrüner Fluorescenz. Aus der Mutterlauge desselben scheidet sich dann das farblose Salz $Na_2Pt(CN)_4 + 3H_2O$ aus. *Ltm.*

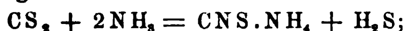
Jas. Lewis Howe. Beitrag zur Kenntnifs der Ruthencyanide [2]). — Das von Claus zuerst dargestellte und später von Jolly und Verfasser näher beschriebene Kaliumruthencyanid wird am vortheilhaftesten dargestellt, wenn man K_2RuO_4 (erhalten durch Schmelzen von Ru, KOH und KNO_3) mit Cyankaliumlösung zum Sieden erhitzt. Wird Ruthennitrosochlorid mit concentrirter Cyankaliumlösung gekocht, so entsteht aufser einem grünlichen Nebenproduct das Cyanid in strohgelben, hexagonalen Platten, jedoch in schlechter Ausbeute. Kaliumruthencyanid, $K_2Ru(CN)_6$, giebt keine Niederschläge mit den alkalischen Erden; Bleiacetat und Silbernitrat geben weifse Fällungen, Eisenchlorid liefert einen purpurrothen Niederschlag, der durch Alkali in Eisenhydroxyd und Ruthencyanid zerfällt, auf Säurezusatz aber wieder entsteht. Eisenoxydulsulfat giebt einen fahlblauen, allmählich purpurroth werdenden Niederschlag, Kupfersulfat eine fahlgrüne Fällung. Niederschläge, die in Salzsäure unlöslich sind, geben Cd-, Zn-, Sn-, Ni-, Co-, Pt- und Mn-Salze. Bromwasser färbt die Lösung dunkel-

[1]) Ber. 29, 204—205. — [2]) Amer. Chem. Soc. J. 18, 981—987; Ref.: Chem. Centr. 68, I, 23—24.

roth, Salpetersäure röthet erst beim Erwärmen. Um $BaRu(CN)_6$ rein darzustellen, fällt man die verdünnte Lösung mit essigsaurem Blei, entbleit den suspendirten Niederschlag mit Schwefelsäure, fällt mit Barythydrat und Baryumcarbonat, filtrirt und engt zur Krystallisation ein. Die aus K_2RuO_4 und KCN erhaltenen Krystalle von $K_2Ru(CN)_6$, welche hexagonal krystallisiren, sind sehr explosiv und lassen sich durch Umkrystallisiren in Prismen verwandeln, sowie durch Reinigen mittelst des Blei- und Baryumsalzes in die quadratischen Formen überführen. *Kaliumruthencyanid*, $K_2Ru(CN)_6 + 3H_2O$, erhält man durch Sieden einer Lösung von Kaliumruthennitrosochlorid mit Cyankalium und Reinigen mittelst des Bleisalzes und Baryumsalzes. *Baryumruthencyanid*, $BaRu(CN)_6 + 6H_2O$, wird aus dem quadratischen Kaliumsalz dargestellt. Strohgelbe, diamantglänzende, monokline Krystalle. *Tr.*

J. Tscherniak[1]) erhitzt zur Herstellung von cyansauren Salzen trockenes Rhodannatrium mit etwa 90 Proc. seines Gewichtes trockenen Eisenoxyds eine Stunde lang auf 450°. Die Schmelze enthält 40 Proc. *Natriumcyanat* (mehr als 90 Proc. der Theorie) neben 25 Proc. Sulfat. Aufser dem Alkoholverfahren kann die Schmelze durch Ausziehen bei 33° oder durch methodisches Auslaugen und Verdunsten im Vacuum verarbeitet werden. *Sm.*

Hans Walther[2]) schrieb über die Verwendung von Rhodansalzen und einige Vorschläge zu deren synthetischer Gewinnung. Alle bekannten auf diesen Zweck hinzielenden Methoden beruhen auf der Gleichung:



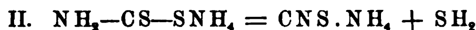
$$CS_2 + 2NH_3 = CNS.NH_4 + H_2S;$$

dieser Vorgang dürfte wohl in zwei Phasen:



$$\text{I.}\quad CS_2 + 2NH_3 = NH_2{-}CS{-}SNH_4$$

und



$$\text{II.}\quad NH_2{-}CS{-}SNH_4 = CNS.NH_4 + SH_2$$

sich abspielen. *Sm.*

George Stacey Albright u. John James Hood[3]) stellen Rhodanverbindungen her durch Digestion von Ammoniak und Schwefelkohlenstoff mit Magnesia oder einer anderen Base. Das gebildete Magnesiumsulfhydrat wird durch Kochen des Reactionsgemisches zerlegt in Schwefelwasserstoff und Magnesia, welches letztere wieder in den Procefs eingeführt wird. *Sm.*

---

[1]) D. R.-P. Nr. 89694; Zeitschr. angew. Chem. 1896, S. 731. — [2]) Chem. Rundsch. 4, 64; 5, 82. — [3]) Patentbl. 11, 183; D. R.-P. Nr. 85492; Chemikerzeitung 20, 24; Engl. Pat. Nr. 14154.

Goerlich und Wichmann. Darstellung von Rhodansalzen unter Benutzung des Verfahrens nach D. R.-P. Nr. 87135[1]). — Die Gewinnung der Rhodansalze gelingt beim Erhitzen von Nitrit (1 Mol.) und Schwefelkohlenstoff (1 Mol.) mit Schwefelwasserstoff (2 Mol.) im Autoclaven bei Temperaturen bis auf 150°:



$$MNO_2 + CS_2 + 2H_2S = MSCN + S_2 + 2H_2O.$$ *Sd.*

A. Goldberg u. W. Siepermann. Verfahren zur Darstellung von Rhodansalzen[2]). — Bei ihrem früher patentirten Verfahren[3]) können an Stelle der freien Basis, deren Rhodanid hergestellt werden soll, das Sulfid oder Hydrosulfid neben saurem schwefligsaurem Ammoniak verwendet werden. In dem ursprünglichen Verfahren nahmen sie die Umsetzung des Schwefelkohlenstoffs mit Ammoniak in Gegenwart von Sulfiten oder Thiosulfaten der betreffenden Basen vor. *Sd.*

Charles H. Herty und J. G. Smith. Ueber Mercurichlorthiocyanat[4]). — Das von Murtry dargestellte Mercurichlorthiocyanat ist eine chemische Verbindung, der die Formel



$$Hg\genfrac{}{}{0pt}{}{\diagup Cl}{\diagdown CNS} \quad \text{oder} \quad HgCl_2 . Hg(CNS)_2$$

zukommt. *Hz.*

A. Longi u. G. Mazzolino. Ueber die vermeintliche Verbindung des Cyanoforms mit Jodquecksilber[5]). — Durch längeres Erwärmen von Cyanquecksilber und Jodoform mit Alkohol auf 120° erhielt Pfankuch[6]) eine in seideglänzenden Nadeln krystallisirende Verbindung, welcher er die Formel $2CH(CN)_3, 3HgJ_2$ zugesprochen hat. A. Claus[7]) konnte diese Verbindung trotz vieler Versuche nicht erhalten. Werden die oben erwähnten Ingredientien einen oder zwei Tage lang im geschlossenen Rohre auf 150 bis 155° erhitzt, so findet ein sehr verwickelter Vorgang statt. Die Reactionsproducte sind HCN, CO_2, CO, CH_4, ein isonitrilartig riechendes Oel, metallisches Quecksilber, Aethyläther, Ameisensäure. Aus der alkoholischen Lösung erhält man beim Eindampfen einen krystallinischen Körper, der beim Umkrystallisiren aus Alkohol gelbe Nadeln liefert und von Wasser unter Abscheidung von Jodquecksilber zersetzt wird. Dieser Körper besitzt alle Eigenschaften der von Pfankuch beschriebenen Verbindung. Die Analyse ergab jedoch als Zusammensetzung der

---

[1]) Ber. 29, Ref. 606; D. R.-P. Nr. 87135 und Nr. 89811. — [2]) Ber. 29, Ref. 744; D. R.-P. Nr. 87813. — [3]) Ber. 28, Ref. 950; D. R.-P. Nr. 83454. — [4]) Amer. Chem. Soc. J. 18, 906—908; Ref.: Chem. Centr. 67, II, 1000. — [5]) Gazz. chim. ital. 26, I, 274—280. — [6]) J. pr. Chem. [2] 4, 38; 6, 98; JB. f. 1871, S. 376; f. 1872, S. 298. — [7]) Ber. 9, 226; JB. f. 1876, S. 326.

Substanz die Formel HgJ_2, NH_4J, H_2O. Dieses Salz ist schon vor langer Zeit von Boullay[1]) durch Sättigen einer Lösung von Jodammonium mit Jodquecksilber in der Wärme erhalten worden. *Hr.*

Roland Scholl. Versuche zur Bereitung des Nitroacetonitrils[2]). — Um das Nitroacetonitril, die Knallsäure, nach der Kékulé'schen Formel zu erhalten, liefs Verfasser Br-Cyan auf Na-Nitromethan einwirken, erhielt jedoch statt dessen durch doppelte Umsetzung Bromnitromethan und Cyannatrium. Auch die Einwirkung von Jodacetonitril auf Silbernitrit ergab nicht das gewünschte Product, sondern eine aus 2 Mol. Nitroacetonitril durch Abspaltung von 1 Mol. H_2O entstehende Verbindung, welche Verfasser in Analogie mit der auf gleiche Weise aus Nitromethan entstehenden Methazonsäure Cyanmethazonsäure nennt. Nach Analyse und Molekulargewicht kommt ihr die Formel $(CN)_2C_2H_2N_2O_3$ zu. Sie ist ein gelbliches Oel von schwachem Geruch, bei 12 mm Druck unzersetzt bei 162° (uncorr.) siedend. Salzsäure zerlegt sie in Ammoniak, Oxalsäure und Hydroxylamin. Aus der alkalischen Lösung ist sie durch Säuren nicht mehr fällbar, sondern zersetzt sich unter Entwickelung von CNH. Durch siedendes Wasser zersetzt sie sich unter Bildung einer Verbindung in $C_6H_4N_4O_2$, die in salmiakähnlichen Krystallen vom Schmelzp. 72° krystallisirt, von concentrirter H_2SO_4 unter Oxalsäurebildung zerlegt wird und sich gegen Alkali wie die Cyanmethazonsäure verhält. Für die Theorie der Knallsäure folgt die Unmöglichkeit der Nitroacetonitrilformel aus diesen Versuchen, da dieses offenbar andere Umwandlungsproducte liefert als die Knallsäure. *Mg.*

Diazoverbindungen, Hydrazine.

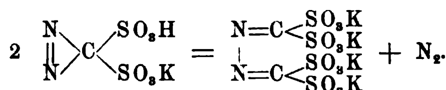
J. Thiele und Carl Meyer. Reduction des Aethyl- und Methylnitramins[3]). — Thiele und Lachmann (Ann. Chem. 288, 278) äufserten die Vermuthung, dafs sich bei der Reduction des Methylnitramins Nitrosomethylamin resp. Diazomethan bilde. Verfasser liefern für diese Ansicht einen Beweis, indem sie die Reduction des Methylnitramins in wässerig-äthylalkoholischer Lösung mit Aluminiumamalgam bei Gegenwart von β-Naphtol vornahmen. Der von überschüssigem Naphtol befreite Rück-

---

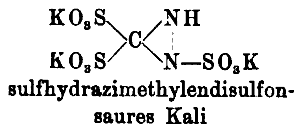
[1]) Ann. chim. phys. 34, 354. — [2]) Ber. 29, 2415—2422. — [3]) Daselbst, S. 961.

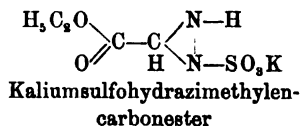
stand des nach 12 Stunden erhaltenen Aetherauszuges der Flüssigkeit gab nach dem Alkalisiren an Dampf β-Naphtolmethyläther (Siedep. 71°, Blätter von charakteristischem Geruch) ab, welcher nur durch die methylirende Wirkung des intermediär gebildeten Diazomethans gebildet sein kann. Sorgt man für fortwährenden grofsen Ueberschufs an Reductionsmittel, so kann man auch Reductionsproducte des Diazomethans erhalten. Durch Eintragen des Methylnitramins (20 g) in 100 g H_2O und 200 g rauchender Salzsäure gelöst, in einen mit Turbine gerührten Brei von 200 g Zinkstaub und 100 ccm Wasser wird eine Lösung erhalten, aus welcher sich Hydrazin, sowie *Methylhydrazin* (Schmelzpunkt des Sulfates 139°) isoliren lassen. Ebenso liefert Aethylnitramin *Aethylhydrazin*. Die Ausbeuten sind jedoch gering. *Mg.*

H. v. Pechmann. Ueber Diazomethandisulfosäure [1]. — Die Diazomethandisulfosäure in Form ihres K-Salzes im H-Strom bei 100° entwässert und dann 10 bis 12 Stunden mit Xylol auf 120 bis 130° erhitzt, zersetzt sich nach der Gleichung:



Das *azinmethandisulfonsaure Kali* krystallisirt aus Wasser in weifsen, rosetten- oder sägeförmig gruppirten Prismen von der Formel $N_2C_2[SO_3K]_4 + 2H_2O$ und spaltet beim Kochen mit Säuren schweflige Säure und Hydrazin ab. Die Reaction entspricht dem Uebergang des Diazoessigesters in Azinbernsteinester (Curtius, J. pr. Chem. 39, 135) und spricht für eine analoge Formulirung beider Verbindungen. — Pechmann und Manck (Ber. 28, 2380) beschrieben Sulfitadditionsproducte des diazomethandisulfonsauren Kalis, sowie des Diazoessigesters und legten denselben die Formeln:


sulfhydrazimethylendisulfonsaures Kali

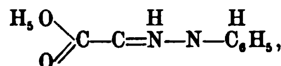

Kaliumsulfohydrazimethylencarbonester

bei. Dafür, dafs bei dieser Reaction nicht etwa Hydrazone entstehen:



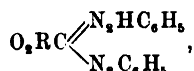
[1]) Ber. 29, 2161.

spricht nun das Verhalten dieser Verbindungen gegen Diazobenzol, welches bekanntlich bei Hydrazonen sofort zu Formazylverbindungen führt, hier jedoch zunächst bei Einwirkung eines Moleküls nur phenylirend wirkt, indem die Verbindungen unter Abspaltung von Sulfat und N-Entwickelung in Hydrazone verwandelt werden. So liefert die Sulfitverbindung des Diazoessigesters in essigsaurer Lösung die Verbindung:

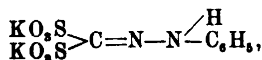


Phenylhydrazonglyoxylsäureester

farblose, rhombische Blättchen vom Schmelzp. 130 bis 131°, zeigt in H_2SO_4-Lösung mit Ferrichlorid oder Dichromat rothviolette Färbung und wird mit alkoholischem Natron zu dem bekannten Glyoxylsäurephenylhydrazon (143 bis 145°) verseift. In alkalischer Lösung entsteht durch Aufnahme eines zweiten Moleküls Diazobenzols der *Formazylameisenester:*

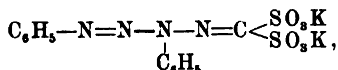


Schmelzp. 117°, der durch Verseifung zu Formazylameisensäure (162°) charakterisirt wird. Ganz analog liefert das sulfhydrazimethylendisulfonsaure Kali in essigsaurer Lösung die Verbindung:



phenylhydrazonmethandisulfonsaures Kali

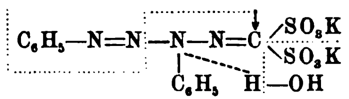
glänzende, flache Nadeln aus heifsem Wasser oder verdünntem Alkohol. Dasselbe zeigt die Bülow'sche Reaction und wird durch salpetrige Säure in ein mit Dampf flüchtiges, aus Wasser in feinen Nadeln krystallisirendes Product vom Schmelzp. 90° (schwefelfrei) übergeführt. In alkalischer Lösung entsteht das Kuppelungsproduct des vorigen Körpers mit einem weiteren Molekül Diazobenzol von der Formel:



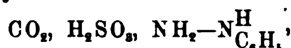
diazobenzolphenylhydrazonmethandisulfonsaures Kali

orangegelbe, feine Nädelchen, leicht löslich in Wasser mit gelber Farbe, die bei 180° verpuffen, die mit Quecksilbernitrat einen purpurnen Niederschlag geben und durch alkalische Reductionsmittel vorübergehend intensiv roth gefärbt werden. Entsprechend

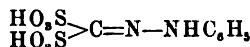
ihrer diazoamidobenzolartigen Formel wird die Verbindung durch kalte verdünnte Säuren in Phenylhydrazonmethandisulfonsäure und Diazosalz gespalten, durch alkoholische Salzsäure dagegen unter Elimination einer Sulfogruppe in Formazylsulfosäure umgelagert:



Diese bildet violette, blau reflectirende Blättchen, die bei 192° sintern. Entsprechend ihrer Formel sollte sie durch Reduction in Phenylhydrazin und $HO_3S-CO-NH-NHC_6H_5$ zerfallen, letztere Verbindung zerfällt jedoch theils in



theils geht sie unter Anlagerung der so entstandenen schwefligen Säure in



über. *Formazylsulfonsaures Kali* bildet rothe, kantharidenglänzende Nadeln. Analog ist das p-bromdiazobenzolphenylhydrazonmethandisulfonsaure Kali in die *p-Br-Formazylsulfonsäure* umgelagert. Violette Schuppen aus Essigäther, die bei 196° sintern. Da es nicht ausgeschlossen schien, dafs Hydrazone, welche den Hydrazinrest an aliphatisches C gebunden enthalten, sich von Phenylhydrazonen abweichend verhalten würden, wurde das Verhalten einiger Benzoylhydrazone gegen Diazobenzol untersucht. Das *Benzaldehydbenzoylphenylhydrazon* wurde hierbei von Diazobenzol nicht angegriffen; das *Brenztraubensäurebenzoylphenylhydrazon* (feine Nadeln, durch Vermischen der Componenten, schmelzen wasserhaltig bei 112°, wasserfrei bei 155°) gab mit Nitrodiazobenzol unter Abspaltung von Brenztraubensäure das auch aus Benzoylhydrazin und p-Nitrodiazobenzol zu erhaltende *p-Nitrodiazobenzolbenzoylhydrazin:*



citronengelber Niederschlag, der beim Erhitzen mit Wasser in p-Nitrodiazobenzolimid und Benzamid zerfällt. *Mg.*

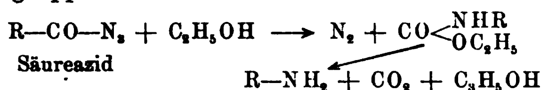
Farbenfabriken vorm. F. Bayer u. Co. in Elberfeld. Verfahren zur Darstellung von Hydrazinsalzen [1]). — Die Diazoessigester können zur Gewinnung von *Hydrazinsalzen* [2]) auch mittelst

---

[1]) Ber. 29, Ref. 723; D. R.-P. Nr. 87131. — [2]) Ber. 25, Ref. 235.

neutraler schwefligsaurer Salze reducirt werden, wobei man als primäres Product den *Hydrazoessigester* in Form einer Sulfosäure erhält; dieses Zwischenproduct liefert beim Erwärmen mit verdünnter Schwefelsäure Hydrazinsulfat und Glyoxylsäureester. *Sd.*

Th. Curtius. Ueber Hydrazin, Stickstoffwasserstoff und die Diazoverbindungen der Fettreihe [1]. — Verfasser referirt zusammenfassend über die Resultate seiner nunmehr 15 Jahre hindurch fortgesetzten Arbeiten, als deren Hauptresultat er die Erkenntnifs ansieht, dafs der Stickstoff unbegrenzter Kettenbildung nicht fähig ist. Von dem überreichen Thatsachenmaterial sei hier einiges hervorgehoben. Die Entdeckung der Diazofettsäureester führte über den Triazoessigester zum Diamid, aus welchem durch salpetrige Säure der Stickwasserstoff N_3H entsteht, den Angeli, Thiele, Nölting, Wislicenus auf andere Weise darzustellen lehrten. Die Verbindung N_2H_2, das Diimid, wurde nicht erhalten, es sind Anzeichen vorhanden, dafs es nicht bestehen kann. Die Eigenschaften des Stickwasserstoffs lehrten die Thatsache, dafs N_3 dem Wasserstoff ähnliche Functionen ertheilen kann, wie Cl oder Halogen. Das Diamid hat die Herstellung der Muttersubstanzen zahlreicher Verbindungen, des Pyrazols, Pyrazolins und Pyrazolons, ermöglicht. Das Studium der Säureazide lehrte einen Weg kennen, die Carboxylgruppe durch die Amidogruppe zu ersetzen:

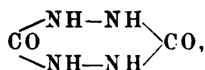


$$R{-}CO{-}N_3 + C_2H_5OH \longrightarrow N_2 + CO{<}^{NHR}_{OC_2H_5}$$

Säureazid

$$R{-}NH_2 + CO_2 + C_2H_5OH$$

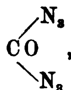
Derivate des Prozans, $NH_2{-}NH{-}NH_2$, wurden bei der Einwirkung von Säurehydraziden auf Azide nicht erhalten, da unter Umlagerung Derivate vom Semicarbazid entstehen; statt $C_6H_5{-}CO{-}NH{-}NH{-}NH{-}COC_6H_5$ wurde $C_6H_5{-}NH{-}CO{-}NH{-}NH{-}CO{-}C_6H_5$ erhalten. Dagegen konnten Derivate einer offenen ungesättigten Kette von vier N-Atomen erhalten werden, die sog. Buzylene, z. B. Phenylbenzoylbuzylen, $C_6H_5{-}N{=}N{-}NH{-}NH{-}COC_6H_5$, aus Benzoylhydrazin und Diazobenzol, jedoch gelang es nicht, aus diesen sehr unstabilen Ketten das Buzylen selbst abzuspalten. Zum Schlufs werden eine Anzahl von interessanten Derivaten der Kohlensäure angeführt, der Doppelharnstoff:



$$CO{<}^{NH-NH}_{NH-NH}{>}CO,$$

[1]) Ber. 29, 759.

das dem Phosgen analoge Carbazid:



der Stickstoffkohlenester, N_3-CO_2R, und andere. *Mg.*

Kohlehydrate. Zuckerarten.

Pentosen.

K. Goetze und Th. Pfeiffer[1]. Beiträge zur Frage über die Bildung resp. das Verhalten der Pentaglycosen im Pflanzen- und Thierkörper. — Untersuchungen von Haferpflanzen, Erbsen und Bohnen, sowie anderseits Fütterungsversuche mit einem Hammel führten zu folgenden wesentlichen Resultaten: Die Pentaglycosen bilden sich in den Pflanzen von Beginn ihres Wachsthums an und können von denselben, falls ihnen durch Ausschluss von Licht die Möglichkeit der Assimilation genommen wird, wie ein Reservestoff, analog den echten Kohlehydraten verbraucht werden. Die Bildung der Pentaglycosen geht Hand in Hand mit derjenigen der Rohfaser bezw. Cellulose, und wenn dieselbe vielleicht auch nicht direct einen Einflufs auf die Verholzung der Zellmembranen ausübt, so ist doch bemerkenswerth, dafs sie diesen Procefs wahrscheinlich stets begleiten. Nach den zur Untersuchung gelangten Pflanzen zu urtheilen, sind die Cerealien oder Gramineen besonders reich an Pentosen, während die Leguminosen erheblich weniger enthalten. Vom thierischen Organismus werden die Pentaglycosen zum Theil resorbirt, zum Theil wieder ausgeschieden. Bei den Versuchen mit einem Hammel als Vertreter der Wiederkäuer wurden im Harn keine Pentaglycosen in bestimmbarer Menge gefunden, wohl aber zeigte sich, dafs die Pentosen höchst wahrscheinlich in enger Beziehung zur Hippursäurebildung stehen, da ein gröfserer Genufs von leicht verdaulichen Pentosen stets eine gröfsere Hippursäureausscheidung zur Folge hatte. Hierdurch finden sowohl die Resultate zahlreicher Stoffwechseluntersuchungen von Henneberg, als auch die Ergebnisse der Untersuchungen über das Entstehen der Hippursäure im thierischen Organismus von Meifsner und Shepard eine sehr annehmbare Erklärung in Bezug auf die beobachtete Bildung der Hippursäure. *Ld.*

---

[1]) Landw. Vers.-Stat. 47, 59—93.

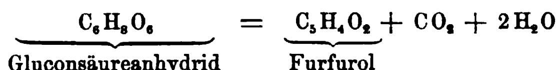
F. Mann, M. Krüger und B. Tollens. Ueber die Bestimmung der Pentosen und Pentosane durch Furfuroldestillation[1]). — *Phenylhydrazinmethode.* Die Verfasser haben die von Tollens gemeinschaftlich mit Stone, Günther, de Chalmot und Flint[2]) bearbeitete Methode weiter geprüft und verbessert. Bei dieser Methode werden die Pentosen und Pentosane durch Destillation mit Salzsäure in Furfurol übergeführt und dieses als Phenylhydrazon gewogen. Die Verfasser haben nun zunächst die Ausbeute an nach Vorschrift bereitetem und getrocknetem Hydrazon aus reinem Furfurol, dann aus reiner Xylose und reiner Arabinose bestimmt und errechnen aus dem reichhaltigen, in Tabellen zusammengestellten Zahlenmaterial die Coëfficienten zur Umrechnung des nach ihrer Methode gewogenen Hydrazons auf Furfurol, Xylose und Arabinose. Es ergab sich:

Hydrazon × 0,516 + 0,0104 = Furfurol,
„ × 0,9856 = Xylose,
„ × 1,2126 = Arabinose.

Diese Zahlen erscheinen jedoch nur brauchbar, wenn in allen Einzelheiten genau das Verfahren der Verfasser verfolgt wird. Ist für ein Untersuchungsobject nicht bekannt, ob es Xylose oder Arabinose enthält, so soll der „Pentose-“ resp. „Pentosangehalt“ durch einen mittleren Factor berechnet werden. Die Vergleichung der Methode mit der von Günther und Tollens früher beschriebenen Titrationsmethode an verschiedenen Pflanzenstoffen ergab eine theilweise recht beträchtliche Differenz in den Resultaten. Verfasser halten aber die neue Methode für zuverlässiger. Mit derselben wurde die Furfurolbildung aus *Glycuronsäure* und einiger ihrer Derivate quantitativ untersucht. Günther hatte mit der Titrirmethode die Bildung von 45 Proc. Furfurol gefunden. Die neue Methode ergab für *Glycuronsäureanhydrid* 15,27 bis 17,27 Proc., für *Euxanthinsäure* 6,16 bis 7,15 Proc., für *Urochloralsäure* 9,88 bis 10,30 Proc., für *urobutylchlorsaures Kali* 9,5 Proc. Furfurol. Ueber den Grund, warum nach der Titrirmethode die Glycuronsäure so viel mehr Furfurol ergeben hatte, können nur Vermuthungen aufgestellt werden. — *Bestimmung der aus Glycuronsäureanhydrid durch Destillation mit Salzsäure entstehenden Kohlensäure.* Die Glycuronsäure wurde mit Salzsäure unter Vorlegung ammoniakalischer Chlorbaryumlösung destillirt. Dabei wurden 26,5 Proc. Kohlensäure gebildet. Die Gleichung

---

[1]) Zeitschr. angew. Chem. 1896, S. 33—46. — [2]) Landw. Vers.-Stat. 42. 381.



$$\underbrace{C_6H_8O_6}_{\text{Gluconsäureanhydrid}} = \underbrace{C_5H_4O_2}_{\text{Furfurol}} + CO_2 + 2H_2O$$

verlangt 25 Proc. Ebenso wurde die bei der Destillation von *Xylose, Dextrose und Lävulose mit Salzsäure* auftretende Kohlensäure bestimmt. Erstere ergab keine, die anderen gaben 1,1 resp. 1,3 Proc. Kohlensäure. — *Einflufs von Zinnchlorür, sowie Phosphorsäure auf die Destillation der Pentosen.* Es wurde versucht, durch Zusatz von Zinnchlorür bei der Destillation mit Salzsäure oder aber durch Destillation mit Phosphorsäure statt mit Salzsäure die Bildung von Huminsubstanzen zu verringern, jedoch ohne Erfolg. — *Phloroglucinmethode.* Statt der oben behandelten Phenylhydrazinmethode sind zur gewichtsanalytischen Bestimmung des bei der Destillation pentosenhaltiger Stoffe mit Salzsäure entstehenden Furfurols noch zwei Methoden vorgeschlagen. Hotter[1]) empfiehlt, das Destillat durch Erhitzen mit Pyrogallol in zugeschmolzenen Röhren auf 100 bis 110° in einen wägbaren Niederschlag überzuführen. Councler[2]) verwendet Phloroglucin, welches schon in der Kälte reagirt. Verfasser haben die letztere Methode geprüft und gut befunden. Ihre Resultate stimmen mit der Phenylhydrazinmethode befriedigend überein. Furfurollösungen in 12 proc. Salzsäure werden durch Phloroglucin sofort gelb gefärbt und bald scheidet sich ein nachdunkelnder, getrocknet schwarzer, filtrirbarer Niederschlag ab. Verfasser nennen ihn ohne Rücksicht auf seine Zusammensetzung *„Phloroglucid"*. Sie haben nun das Gewicht dieses „Phloroglucids" bestimmt, das aus Furfurollösungen von wechselndem Gehalte gefällt wird. Es wurde etwa doppelt so viel Phloroglucin puriss. Merck angewendet, als Furfurol vorhanden war, die Flüssigkeit mit 12 proc. Salzsäure auf 400 ccm gebracht und 15 bis 18 Stunden bei Zimmertemperatur gehalten. Der Niederschlag wurde mit der Saugpumpe filtrirt, mit 150 ccm Wasser gewaschen und bei 97° drei bis vier Stunden getrocknet. Die Resultate zahlreicher Versuche stimmen recht gut überein und es ergiebt sich als Reductionscoëfficient des „Phloroglucids" auf Furfurol $\frac{1}{1,82}$ für Mengen von 0,2 g „Phloroglucid", $\frac{1}{1,93}$ für Mengen von 0,6 und mehr Gramm. — Die Vergleichung der Phenylhydrazinmethode und der Phloroglucinmethode ergab, dafs letztere bei Eichenholzmehl etwa 0,7 Proc.

[1]) Chemikerzeit. 17, 1743. — [2]) Daselbst 18, Nr. 51.

Furfurol mehr ergab, als erstere. — *Schlufsfolgerung:* Die Phenylhydrazinmethode und die Phloroglucinmethode sind hinsichtlich der Genauigkeit der Resultate gleichwerthig. Die Phenylhydrazinmethode ist aber in Folge des lästigen Sättigens der Lösung mit Natriumcarbonat, der Nothwendigkeit, den Niederschlag im Vacuum bei 70° zu trocknen und wegen der ätzenden Eigenschaften des Phenylhydrazins unbequem und daher ist die Phloroglucinmethode vorzuziehen. — *Bemerkungen zu einer Abhandlung von Welbel und Zeisel*[1] *über die Condensation von Furfurol mit Phloroglucin und eine auf diese gegründete Methode der quantitativen Bestimmung des Furfurols in Pentosen und Pentosanen.* Welbel und Zeisel werfen Councler vor, dafs er das diresorcinhaltige Phloroglucin von Merck ohne weitere Reinigung benutzt habe. Die Verfasser zeigen, dafs bei der Furfurolbestimmung mit besonders gereinigtem Phloroglucin keine anderen Resultate erhalten werden, als mit dem Merck'schen Präparat. Die von Welbel und Zeisel behauptete Gewichtszunahme des Phloroglucinniederschlages beim Trocknen konnten Verfasser innerhalb der vorgeschriebenen Trockendauer nicht constatiren. — *Studien über die Frage, ob das bei der Destillation vegetabilischer Substanzen entstehende Furfurol nur aus Pentosanen oder Pentosen oder auch aus anderen Stoffen entsteht.* — Meist sind in Fällen, in welchen bei der Destillation mit Salzsäure sehr viel Furfurol erhalten wird, sicher Pentosane seine Quelle, denn diese können in solchen Fällen meist direct als Xylose oder Arabinose abgeschieden oder doch durch die rothe Färbung und die Spectralerscheinungen beim Erwärmen mit Phloroglucin und Salzsäure nachgewiesen werden. In anderen Fällen, so mit den durch Oxydation aus Cellulose, Zucker etc. erhaltenen Producten, sind von Crofs und Bevan erhebliche Mengen Furfurol erhalten worden, ohne dafs diese Producte die eben genannten Pentosanreactionen gegeben hätten. Die Verfasser haben zunächst die Resultate von Crofs und Bevan bestätigt und haben dann geprüft, ob etwa Glucoson oder Gluconsäure die Quelle des so gebildeten Furfurols sein könnte. Sie erhalten aus ersterem direct, aus letzterer bei der Oxydation Furfurol, aber so wenig, dafs letztere Frage verneint werden mufs. *Tf.*

Berthelot et G. André. Recherches sur l'arabinose[2]. — Die Arbeit enthält Untersuchungen über das Verhalten von Arabinose gegen Wasser und gegen Säuren. Die Versuchsbedingungen

---

[1]) Wien. Akad. Ber. [2] **104**, 335. — [2]) Compt. rend. **123**, 625—631.

waren dieselben, wie sie bei den Hexosen angewandt wurden [1]). — *Arabinose und Wasser.* Bei dreistündigem Erhitzen auf 100° wurde keine Spur Furfurol gebildet, bei fünfstündigem Erhitzen auf 200° dagegen wurde fast die Hälfte der theoretisch möglichen Menge Furfurol gewonnen. — *Arabinose und Säuren im geschlossenen Rohre.* Bei 24 stündigem Erhitzen von 1 g Arabinose mit 10 ccm concentrirter Salzsäure auf 100° wurden gebildet: 1,12 Proc. CO_2, 1,6 Proc. CO, 1 Proc. CH_2O_2, 55,37 Proc. Huminsubstanz und kein Furfurol. Die Arabinose verhält sich also unter diesen Umständen wie Dextrose. Die Huminsubstanz hat sehr nahe dieselbe Zusammensetzung, sowie die gleiche Verbrennungswärme, wie die aus Hexosen gewonnene. — Wurde 1 g Arabinose mit 25 ccm 12,5 proc. Salzsäure in gleicher Weise behandelt, so wurde fünfmal so viel Huminsubstanz gewonnen, als aus Glucose unter denselben Umständen, nämlich 45,6 Proc. — Ein Versuch mit 3,29 g Arabinose, 18,82 g Phosphorsäure und 19,5 g Wasser ergab nach 168 stündigem und nach 600 stündigem Erhitzen sehr annähernd gleiche Resultate, nämlich 55,7 resp. 54,5 Proc. Huminsubstanz. — Aehnliche Versuche wurden mit *Gummi arabicum* ausgeführt und endlich auch mit reinem *Furfurol.* Das letztere wird bei 24 stündigem Erhitzen mit concentrirter Salzsäure vollständig zerstört und es treten dabei nicht unerhebliche Mengen Kohlensäure und Kohlenoxyd auf. Die Menge der Huminsubstanz betrug 85,3 Proc. Bei derselben Behandlung mit 12,5 proc. Salzsäure waren davon 82,7 Proc. entstanden. Nach fünfstündigem Erhitzen von Furfurol mit Wasser allein fand sich etwa die Hälfte zerstört. — *Arabinose mit Säuren destillirt.* — Versuche mit reiner, verdünnter Phosphorsäure ergaben, daſs die Zersetzung anfangs rascher vor sich geht, als später, aber eine bestimmte Grenze wurde auch bei 590 stündigem Destilliren nicht erreicht. Insbesondere wurde bis zuletzt eine fast ganz gleichmäſsige Kohlensäurebildung beobachtet. Bei Anwendung einer concentrirteren Säure (5 g Arabinose, 71,7 g Phosphorsäure zu 110 ccm verdünnt) war nach 110 stündigem Destilliren bei 105° alle Arabinose zerstört und die Menge des Furfurols nahm schon nach den ersten 24 Stunden nur noch wenig zu. Die Analyse des Barytsalzes der flüchtigen Säuren ergab einen Kohlenstoffgehalt, der nicht nur den des Formiats, sondern sogar den des Acetats überstieg. — Die Zersetzung der Arabinose beim Erhitzen mit verdünnten Säuren verläuft also gleichzeitig in

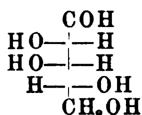
[1]) Vgl. das vorhergehende Referat.

folgenden drei Richtungen: 1. Bildung von Furfurol, 2. Bildung von Huminsubstanz, 3. langsame Entwickelung von Kohlensäure, insbesondere hervortretend bei langsamer Destillation. *Tf.*

J. Bougault. Action du chlorure du soufre sur la pentaerythrite[1]). Siehe diesen JB., S. 174. *Mr.*

Grimbert. Ueber die Gährung der Xylose[2]). Siehe diesen JB., S. 180. *Mr.*

Emil Fischer und Otto Bromberg. Ueber eine neue Pentonsäure und Pentose[3]). — Nachdem die beiden Arabinosen, Xylose und Ribose, bekannt sind, fehlte bisher aufser den optischen Antipoden der letzteren beiden nur noch ein Paar der acht nach der Theorie möglichen Pentosen. Eine dieser beiden Verbindungen wurde durch Umlagerung der Xylonsäure mit Pyridin in eine neue Säure „*Lyxonsäure*" und Reduction der letzteren gewonnen und *Lyxose* getauft. Sie steht zur Xylose im selben Verhältnifs, wie Mannose zur Glucose, und erhält daher die Formel



und den rationellen Namen *Pentose* — — + oder *Pentantetronal* — — + . — *Lyxonsäure* —. Die zur Darstellung verwendete Xylonsäure wurde nach Allen und Tollens[4]) dargestellt und als Cadmiumxylonobromid[5]) isolirt. Bei Oxydation mit $1^1/_2$ Thln. Brom bei 10 bis 15° während dreier Tage wurden 175 Proc. der angewandten Xylose an diesem Doppelsalz gewonnen. 10 Thle. desselben wurden in 100 Thln. Wasser heifs gelöst, das Cadmium mit Schwefelwasserstoff gefällt, das Filtrat mit Pyridin neutralisirt, auf $^1/_4$ des Volumens eingeengt und im verschlossenen Gefäfse mit 4 Thln. Pyridin $3^1/_2$ Stunden im Oelbade auf 135° erhitzt. Aus der wenig gefärbten Flüssigkeit wird das Pyridin durch Kochen mit Barythydrat verjagt und der Baryt mit Schwefelsäure unter Vermeidung eines Ueberschusses ausgefällt. Durch Kochen mit überschüssigem Cadmiumcarbonat, Einengen und Krystallisirenlassen wird die unveränderte Xylonsäure als Cadmiumxylonobromid wiedergewonnen (35 bis 40 Proc. des angewandten Salzes). Die mit Schwefelwasserstoff vom Cadmium, mit Silberoxyd vom Bromwasserstoff und wieder mit Schwefelwasserstoff vom überschüssigen Silber

[1]) Compt. rend. 123, 187—189. — [2]) Bull. soc. chim. 15, 340. — [3]) Ber. 29, 581—585. — [4]) JB. f. 1890, S. 2138. — [5]) Bertrand, Bull. soc. chim. [3] 5, 555.

befreite Mutterlauge wird zum Syrup eingedampft. Dieser enthält die Lyxonsäure in der Hauptsache als Lacton, welches ihm durch oftmaliges mehrstündiges Auskochen mit der 20fachen Gewichtsmenge Essigäther entzogen wird, wobei der Syrup in dünnen Schichten ausgebreitet sein und, wenn hart geworden, mit Wasser angefeuchtet werden mufs, so dafs er eben in der Wärme wieder flüssig wird. Wird die Essigätherlösung concentrirt, so scheidet sich das Lyxonsäurelacton beim Erkalten in farblosen prismatischen Krystallen ab, in einer Ausbeute von 7,6 Proc. vom angewandten Cadmiumdoppelsalz. In der Mutterlauge des Lactons findet sich etwas Brenzschleimsäure. Die in Essigäther unlöslichen Producte wurden nicht untersucht. Das durch zweimaliges Umkrystallisiren aus Essigäther gereinigte *Lyxonsäurelacton*, $C_5H_8O_5$, schmilzt bei 114 bis 115° (corr.), reagirt neutral, nimmt aber beim Stehen der Lösung eine schwach saure Reaction an. Es löst sich sehr leicht in Wasser, etwas schwerer in heifsem Alkohol, fast nicht in Aether. In 9,783 proc. Lösung wurde die specifische Drehung zu $[\alpha]_D^{20^0} = + 82,4$ gefunden, welche sich auch beim Stehen nicht verändert. Zur Isolirung der Lyxonsäure kann auch das *Brucinsalz* dienen, welches sich erst in etwa 40 Thln. siedenden Alkohols löst und daraus in mikroskopischen, schief abgeschnittenen Prismen oder Platten vom Schmelzpunkt 174 bis 176° (corr.) krystallisirt. Von concentrirtem Bleiessig wird das Lacton bei gelindem Erwärmen als basisches Bleisalz gefällt, das sich im Ueberschufs des Fällungsmittels wieder löst. Das *Phenylhydrazid*, $C_{11}H_{16}O_5N_2$, entsteht beim Erwärmen des Lactons mit dem gleichen Gewicht Phenylhydrazin und krystallisirt aus heifsem Alkohol in farblosen, meist kugelig verwachsenen, speerartigen Kryställchen vom Schmelzpunkt 164 bis 165° (corr.). Es ist in Wasser sehr leicht, in kaltem Alkohol schwer löslich. Beim Erhitzen mit Wasser und Pyridin auf 135° wird die Lyxonsäure wieder zum Theil in Xylonsäure umgewandelt. — *Lyxose* wird aus dem Lyxonsäurelacton durch Reduction der schwach schwefelsauer gehaltenen Lösung mit Natriumamalgam gewonnen, welche ziemlich langsam vor sich geht. Die schliefslich schwach alkalische Flüssigkeit wurde nach einstündigem Stehen mit Schwefelsäure neutralisirt, bis zur beginnenden Krystallisation eingeengt und in die achtfache Menge siedenden absoluten Alkohols eingegossen. Die ausfallenden Natriumsalze werden nochmals in Wasser gelöst und durch Eintragen in Alkohol gefällt. Die alkoholischen Mutterlaugen liefern einen hellgelben Syrup, aus dem die Lyxose durch längeres Kochen mit der 300fachen Menge absoluten Alkohols ausgezogen

werden kann, während organische Natriumsalze zurückbleiben. Die völlige Reinigung des Zuckers ist wegen Materialmangel nicht gelungen. Das Phenylhydrazon ist in Wasser und Alkohol leicht löslich. Das Osazon ist identisch mit Xylosazon. An einer 10proc. Lösung der Lyxose wurde in 10 cm langer Schicht eine Drehung von — 0,6° beobachtet. Die Verfasser bezweifeln jedoch, dafs dieser Werth für den reinen Zucker anzunehmen sei. — Nach der Theorie müfsten aus Lyxose durch Anlagerung von Blausäure Säuren der Dulcitgruppe, *d-Galactonsäure* oder *d-Talonsäure* oder ein Gemenge beider erhalten werden. In der That wurde aus 1 g des Zuckers durch Behandeln mit 1 ccm einer 20proc. wässerigen Lösung von Blausäure nach zwei Tagen eine dunkelbraune Lösung erhalten, welche nach Entfernung des Ammoniaks durch Kochen mit Baryt, Ausfällen des Baryts mit Schwefelsäure, Kochen mit Thierkohle und Eindampfen einen braunen Syrup ergab, der, mit verdünnter Salpetersäure auf dem Wasserbade oxydirt, eine kleine Menge krystallisirter Säure von den Eigenschaften der *Schleimsäure* lieferte. Schliefslich sprechen die Verfasser die Erwartung aus, dafs die Lyxose bequemer nach dem Verfahren von Wohl durch Abbau der Galactose erhalten werden könne. Vgl. auch diesen JB., S. 175. *Tf.*

G. Bertrand. Observations sur quelques nouveaux dérivés de la série des pentoses: l'acide lixonique et la lixite [1]). — Verfasser hat ebenfalls Lyxonsäure aus Xylonsäure erhalten, seine Beobachtungen stehen im Allgemeinen mit den Angaben von Emil Fischer und O. Bromberg in Uebereinstimmung [2]) und ergänzen dieselben in folgenden Punkten: Das Lyxonsäurehydrazid krystallisirt mit 2 Mol. Krystallwasser, welches dasselbe bei 110° rasch verliert. Das wasserhaltige Präparat schmilzt gegen 142°, das wasserfreie bei 148 bis 149°. Aufser dem Brucinsalz krystallisiren auch das Strychnin-, Chinidin-, Strontium- und Baryumsalz der Lyxonsäure. Das Blei-, Zink- und Cadmiumsalz krystallisiren nicht. Durch Behandlung der Säure mit Natriumamalgam bis zum Verschwinden des Reductionsvermögens der Lösung wurde *Lyxit* erhalten, als ein schwach gefärbter, fast völlig aschefreier Syrup. Derselbe vereinigt sich im Gegensatz zum Xylit mit Benzaldehyd nicht zu einem Acetal. — Schliefslich beschreibt der Verfasser ein Verfahren, nach welchem man Xylonsäure aus der Mutterlauge der Xylosedarstellung gewinnen kann. 1 kg solcher

[1]) Bull. soc. chim. [3] 15, 592—594. — [2]) Vergl. das vorhergehende Referat.

Melasse, welche etwa 800 g Trockensubstanz enthält, wird mit dem gleichen bis doppelten Volumen Wasser verdünnt und mit 200 ccm basischem Bleiacetat gefällt. Das Filtrat wird auf 4 Liter gebracht und dann wird vortheilhaft unter Kühlung 1 kg Brom portionsweise zugegossen, indem man jedesmal umrührt, bis völlige Lösung eingetreten ist. Wenn alles Brom gelöst ist, läfst man 36 bis 48 Stunden stehen, filtrirt von einem harzigen Niederschlage, verjagt das Brom durch einen Dampfstrom und setzt dann 1 kg Bleicarbonat zu. Vom ausfallenden Bromid wird nach dem Erkalten filtrirt, das Filtrat durch Schwefelwasserstoff von Blei befreit und durch halbstündiges Kochen mit Cadmiumcarbonat vollends neutralisirt. Die stark gefärbte Flüssigkeit wird filtrirt und durch Abdampfen auf ca. 3 kg gebracht, dann wird, einerlei ob die Krystallisation beginnt oder nicht, allmählich und unter Umrühren das gleiche Volumen Alkohol eingegossen, wobei das Ganze zum Krystallbrei erstarrt. Das Xylonobromid wird abgesaugt, mit 50 proc. Alkohol gewaschen und aus heifsem Wasser umkrystallisirt. So kann man bis zu 40 Proc. des Gewichts der verwendeten Melasse an Doppelsalz gewinnen. Um daraus die freie Säure zu erhalten, löst man 100 g Salz in einem Liter heifsen Wassers, sättigt bei 60 bis 70° mit Schwefelwasserstoff, filtrirt, kocht den Schwefelwasserstoff weg und setzt so viel Bleicarbonat zu, als nöthig ist, die Bromwasserstoffsäure zu binden, kühlt und saugt ab. Der Rest des gelösten Broms wird durch Silberoxyd, das Blei und das Silber mit Schwefelwasserstoff entfernt. Vgl. auch diesen JB., S. 175. *Tf.*

Emil Fischer und Otto Bromberg. Notiz über die Lyxonsäure [1]). Siehe diesen JB., S. 175. *Mr.*

Tanret. Sur la multirotation des sucres réducteurs et l'isodulcite [2]). — Als Fortsetzung seiner früheren Untersuchungen (Compt. rend. **120**, 1060) hat der Verfasser von der Lactose, Galactose, Arabinose und vom Isodulcit die krystallinische β-Modification, deren Drehungsvermögen in Lösung beständig ist, erhalten. Der β-Isodulcit kann auf zwei Weisen gewonnen werden: 1. in der Kälte: 1 Thl. α-Isodulcit wird in 0,5 Thln. siedenden Wassers gelöst; die warme Lösung setzt auf Zusatz von 5 Thln. Alkohol und 9 Thln. Aether α-Isodulcit ab; fährt man mit dem Zusatz von Aether fort, so wird β-Isodulcit gefällt; 2. in der Wärme: eine Lösung von gewöhnlichem Isodulcit wird bis zur Syrupdicke eingedampft, und von Zeit zu Zeit Kryställchen des nach 1. ge-

---

[1]) Ber. 29, 2068. — [2]) Compt. rend. 122, 86—87.

wonnenen β-Isodulcits hineingeworfen. Nach kurzer Zeit erhält man β-Isodulcit als wasserfreies krystallinisches Pulver; die Krystalle bilden feine Nadeln. Das Drehungsvermögen $[\alpha]_D$ der nach 1. und 2. gewonnenen β-Isodulcitpräparate beträgt bei gewöhnlicher Temperatur + 10,29° resp. + 12°; nach einer Stunde gehen die Werthe auf + 9,6° resp. + 10° herab. Die daraus gezogene Schlufsfolgerung, dafs dem β-Isodulcit noch eine dritte, stärker nach rechts drehende Modification beigemengt sei, wurde bestätigt. Diese γ-Modification bildet sich beim Erhitzen des β-Isodulcits auf 90°, und ihr Drehungsvermögen $[\alpha]_D$ beträgt + 20°; nach einer Stunde geht es schon auf + 10° herunter. Der Schmelzpunkt des wasserfreien Isodulcits (welches bei Gegenwart von Feuchtigkeit leicht Wasser aufnimmt und theilweise in β-Isodulcit übergeht) liegt bei 108°. *Br.*

C. Tanret. Sur les modifications moléculaires et la multirotation des sucres [1]). Siehe diesen JB., S. 167. *Mr.*

Berthelot et André. Recherches sur l'arabinose [2]). Siehe diesen JB., S. 174. *Mr.*

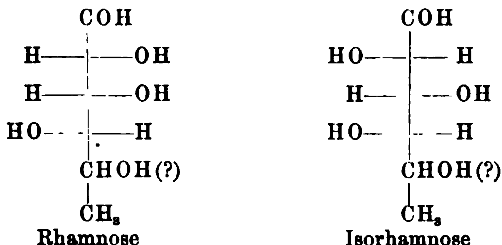
Emil Fischer. Krystallisirte wasserfreie Rhamnose [3]). — Verfasser constatirt mit Bezugnahme auf eine diesbezügliche Veröffentlichung von Tanret [4]), dafs er schon vor Jahresfrist [5]) *krystallisirte wasserfreie Rhamnose* durch Krystallisation des auf dem Wasserbade entwässerten Zuckers aus Aceton erhalten habe. Der Schmelzpunkt wurde aber bei raschem Erhitzen zu 122 bis 126° (Tanret 108°) gefunden. Ebenso fand sich die anfängliche specifische Drehung beträchtlich höher, als Tanret angiebt, nämlich in 10 proc. wässeriger Lösung eine Minute nach der Auflösung $[\alpha]_D^{20^\circ} = + 31{,}5$. Nach einer halben Stunde schon betrug sie nur noch 18° und sank schliefslich auf den Werth der Rhamnose. Vgl. auch diesen JB., S. 174. *Tf.*

Emil Fischer und Heinrich Herborn. Ueber Isorhamnose [6]). — Zu den bisher bekannten drei Methylpentosen: Rhamnose, Chinovose und Fucose, ist eine vierte aufgefunden worden, welche nach ihrer Abstammung *Isorhamnose* zu benennen ist. Für die Bereitung derselben diente das Verfahren der Umlagerung der Rhamnonsäure durch Erhitzen mit Pyridin und der Reduction der hierbei entstehenden Isorhamnonsäure durch Natriumamalgam. Diese sterische Umlagerung bei den einbasischen Säuren der Zucker-

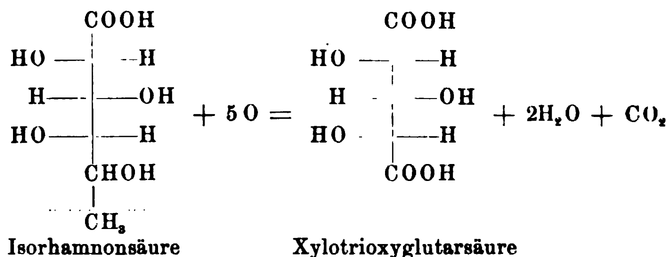
---

[1]) Bull. soc. chim. 15, 195—205, 349—361. — [2]) Compt. rend. 123, 625—631. — [3]) Ber. 29, 324—325. — [4]) Vgl. vorstehendes Referat. — [5]) Ber. 28, 1162. — [6]) Ber. 29, 1961—1967.

gruppe beschränkt sich nach allen Erfahrungen auf das dem Carboxyl benachbarte asymmetrische Kohlenstoffatom. Demzufolge würden Rhamnose und Isorhamnose in demselben Verhältnifs zu einander stehen, wie Glucose und Mannose, und es ergiebt sich mithin für die Isoverbindung die folgende Configuration:



Die Verwandlungen des Zuckers stehen mit dieser Auffassung in Einklang. Er liefert mit Phenylhydrazin dasselbe Osazon wie die Rhamnose. Vor allen Dingen aber wird die ihm entsprechende Isorhamnonsäure durch Oxydation in die inactive Xylotrioxyglutarsäure verwandelt, während die Rhamnose bezw. Rhamnonsäure unter denselben Bedingungen die l-Trioxyglutarsäure giebt:



Bezüglich der experimentellen Einzelheiten der mit bekannter, bewundernswerther Geschicklichkeit ausgeführten Untersuchung mufs auf das Original verwiesen werden. Die Rhamnose wurde durch Einwirkung von Brom in das Rhamnolacton übergeführt. Dasselbe ist in Aceton ziemlich schwer löslich, da 100 Thle. des letzteren bei 20° 3,85 Thle. Lacton lösen. Das *Brucinsalz* der *Rhamnonsäure*, durch Kochen der wässerigen Lösung des Lactons mit Brucin erhalten, krystallisirt leichter als die Metallsalze der Säure. Es löst sich in der dreifachen Menge siedenden Alkohols und scheidet sich in farblosen Nadeln ab, fängt, bei 100° getrocknet, bei 120° an zu sintern und schmilzt völlig bis 126°. Die wässerige Lösung des Rhamnolactons wurde durch Erhitzen mit Pyridin im Autoclaven auf 150 bis 155° in die Isorhamnonsäure um-

gelagert. Nach Abscheidung des unverändert gebliebenen Rhamnolactons wurde die *Isorhamnonsäure* durch Ueberführen in das bei 165° schmelzende *Brucinsalz* gereinigt. Durch Zersetzen des Brucinsalzes mittelst Baryumhydroxyds wurde ein syrupartiges Gemenge von Isorhamnonsäure und ihres Lactons erhalten, aus welchem das letztere durch Essigäther ausgezogen wurde. Das *Isorhamnolacton*, $C_6H_{10}O_5$, schmilzt vollständig bei 150 bis 152°. Von Wasser wird es gelöst und theilweise in die Säure verwandelt. In Folge dessen zeigt die Flüssigkeit eine rasche Abnahme des Drehungsvermögens. Die specifische Drehung, $[\alpha]_D^{20^\circ} = -62{,}02$, sank nach 20 Minuten auf — 46, nach 24 Stunden auf — 5,21 und blieb alsdann constant. Von Methylalkohol und Aethylalkohol wird es unter theilweiser Esterbildung besonders in der Wärme gelöst. Das *Phenylhydrazid* der Isorhamnonsäure, $C_{12}H_{18}N_2O_5$, bildet in Wasser leicht lösliche, in Aceton schwer lösliche biegsame Nadeln, die unscharf bei 152° schmelzen. Aus dem Isorhamnolacton wurde durch Oxydation mittelst Salpetersäure die *Xylotrioxyglutarsäure*, $C_5H_8O_7$, erhalten, deren Schmelzpunkt im reinen Zustande bei 152° gefunden wurde. Die durch Reduction des Isorhamnolactons entstehende *Isorhamnose* konnte bisher nur als süfs schmeckender Syrup erhalten werden, dessen wässerige Lösung stark linksdrehend ist. Das Phenylhydrazon der Isorhamnose ist sehr leicht löslich, das Osazon ist von dem Rhamnosazon nicht zu unterscheiden. Von sonstigen Derivaten des Zuckers ist nur das *Aethylmercaptal*, $C_6H_{12}O_4(SC_2H_5)_2$, krystallisirt erhalten worden; dasselbe schmilzt bei 97 bis 98° (corr.) und erstarrt beim Erkalten wieder krystallinisch. Es destillirt beim Erhitzen nur theilweise unzersetzt. Es ist in Wasser viel löslicher als die Mercaptale der anderen Zucker. Ebenso wie die bekannten Methylpentosen wird die Isorhamnose durch Kochen mit verdünnter Salzsäure in δ-Methylfurfurol [1]) verwandelt. Endlich läfst sich die Isorhamnose nach dem gewöhnlichen Verfahren mit Blausäure combiniren. Bei dieser Reaction entstehen wahrscheinlich zwei Carbonsäuren. Vgl. auch diesen JB., S. 174—175. *Hr.*

Hexosen.

E. O. von Lippmann. Bemerkung zur Frage über die Ursache der Birotation [2]). — Verfasser weist seine Priorität bezüglich der Anschauung nach, die Ursache der Multirotation in

---

[1]) Ber. **26**, 2420. — [2]) Ber. **29**, 203—204.

Stereoisomerien zu suchen, wie dies auch von Lobry de Bruyn (Ber. 28, 3081) und Frey (Zeitschr. physik. Chem. 18, 193) vermuthet wird. Doch genügen die nur bisher am Traubenzucker gemachten Erfahrungen nicht, um die Hypothese auf andere Fälle von Multirotation ohne Weiteres zu übertragen. *Mr.*

F. Framm. Ueber die Zersetzung von Monosacchariden durch Alkalien [1]). — Die Intensität der Gelb- resp. Braunfärbung, welche Alkali in Lösungen der Kohlenhydrate erzeugt, hängt in hohem Maſse von der Temperatur und der Menge des Alkalis ab, sie wächst mit beiden. Licht ist ohne Einfluſs auf diese Intensität, dagegen wird die Färbung wenigstens bei Temperaturen unterhalb 45° vermieden, wenn der alkalischen Lösung fortwährend Luft zugeführt wird. *Galactose*, *Arabinose*, *Maltose*, *Milchzucker und Traubenzucker* verhalten sich dem Alkali gegenüber ziemlich übereinstimmend, die *d-Fructose* aber ist weit empfindlicher gegen das Reagens. Die Reaction wurde bei verschiedenen Zuckerarten durch Bestimmung des unzersetzten Zuckers nach Allihn verfolgt. — Bei der *d-Glucose* beschleunigt Zuführung von Luft die Zersetzung durch Alkali, dagegen hemmt Zusatz von Fehling'scher Lösung die Wirkung des Alkalis und hebt die Wirkung der Luftzufuhr auf. Als Zersetzungsproducte der Glucose bei der Lüftung wurden Ameisensäure und Aldehyd nachgewiesen. Auch bei der *Galactose* beschleunigt Zufuhr von Luft die Reaction, bei welcher viel Ameisensäure gebildet wird. Bei der *d-Fructose* ist der Einfluſs der Luftzufuhr noch wesentlich stärker. Als Oxydationsproduct wurde nur Ameisensäure gefunden. *Arabinose* verhielt sich wie Glucose. — *Milchsäure*, welche bei der Einwirkung von Alkali auf Zucker ohne Luftzufuhr stets auftritt, konnte bei den Versuchen mit Luftzufuhr niemals beobachtet werden. Vgl. auch diesen JB., S. 173. *Tf.*

Hanno Swoboda. Ueber das Verhalten des basisch essigsauren Bleioxyds zu Zuckerlösungen [2]). — Die Untersuchung des Einflusses eines Zusatzes von Bleiessig zu Zuckerlösungen auf das Ergebniſs der polarimetrischen Gehaltsbestimmung ergab folgende Resultate: 1. Bleiessig zersetzt Zuckerlösungen vermöge seiner basischen Eigenschaften. Rohrzucker und Raffinoselösungen werden nicht zersetzt. — 2. Raffinoselösungen werden durch einen mehr Bleioxyd, als gewöhnlich enthaltenden Bleizucker gefällt. —

[1]) Pflüger's Arch. 64, 575—599; Ref.: Chem. Centr. 67, II, 824—825. — [2]) Zeitschr. Ver. Rüb.-Ind. 1896, S. 107—135; Ref.: Chem. Centr. 67, I, 772—773.

3. Die Wirkung eines Bleiessigs ist abhängig von seiner Basicität, d. h. seinem Gehalt an in neutralem Bleiacetat gelöstem Bleioxyd. Dieser Wirkungswerth kann durch dreistündige Einwirkung überschüssiger Schwefelsäure und Zurücktitriren des Filtrats mit Natronlauge und Lackmus bestimmt werden. — 4. Bleiessigzusatz ändert das Drehungsvermögen wässeriger Zuckerlösungen. Bei Rohrzucker bewirkt er anfangs eine geringe Verminderung, bei steigender Menge eine Vermehrung und schliefslich wieder eine Verminderung. Bei Dextroselösung tritt anfänglich eine geringe Verminderung, dann eine Erhöhung, bei Maltoselösungen eine geringe, bei Raffinose-, Milchzucker-, Galactose- und Lävuloselösungen eine starke, dem Zusatz proportionale Verminderung des Drehungsvermögens ein. — 5. Ein mit Essigsäure schwach angesäuerter Bleiessig (oder also Bleiacetat mit etwas Essigsäure) ändert das Drehungsvermögen von Zuckerlösungen nur wenig. Steigende Mengen bewirken bei Rohrzucker eine geringe, constante Zunahme, bei Lävulose anfänglich eine geringe Abnahme, dann eine dem Zusatz proportionale Zunahme, bei Milchzucker, Maltose, Galactose, Raffinose eine geringe, dem Zusatz meist proportionale Verminderung des Drehungsvermögens. — 6. Milchzucker und Galactoselösungen werden von dem gleichen Reagens getrübt, ohne dafs eine Aenderung des Drehungsvermögens nachweisbar wäre. — 7. Die Aenderung des Drehungsvermögens von Zuckerlösungen durch Bleiessigzusatz beruht auf der Bildung von löslichen, durch Alkohol fällbaren Bleiverbindungen, welche 66,5 bis 73,6 Proc. Bleioxyd, 10,9 bis 16,7 Proc. Zucker und 13,6 bis 15,5 Proc. Essigsäureanhydrid enthalten, also nicht als eigentliche Bleisaccharate, sondern als Verbindungen der Zucker mit basisch essigsaurem Blei aufzufassen sind. — 8. Wird Bleiessig mit Wasser auf das dreifache Volumen verdünnt und mit dem gleichen Volumen 3 procentigem Ammoniak versetzt, so fällt erst nach mehrstündigem Stehen ein basisches Salz aus. Die Flüssigkeit fällt wässerige Zuckerlösung. Die entstehende Rohrzuckerverbindung enthält kein Ammoniak, aber 2,85 Proc. Essigsäureanhydrid. Versetzt man unverdünnten Bleiessig mit so viel Ammoniak, dafs sofort ein Niederschlag entsteht, so fällt das Filtrat wässerige Zuckerlösungen. — 9. Wird Bleiessig mit so viel Baryt-, Strontian- oder Kalkhydrat versetzt, als zur Zersetzung des gelösten Bleiacetats nöthig ist, so fällt das Filtrat gleichfalls Zuckerlösungen. Wenn man 20 g krystallisirte essigsaure Magnesia zu 100 ccm gelöst mit 20 g Bleiglätte versetzt, oder wenn man eine schwach alkalische Lösung von 75 g gebrannter Magnesia in

185 g Essigsäureanhydrid, zu einem Liter verdünnt, mit 300 g Bleiglätte behandelt, erhält man einen sehr wirksamen Magnesiableiessig. Die zuckerfällende Kraft der mit alkalischen Erden und mit Magnesia erhaltenen Bleiessige ist proportional ihrem Gehalt an basischem Bleioxyd, und dieser ist um so grösser, je schwächer die verwendete Base ist. — 10. Solche Bleiessige fällen aus Rohrzuckerlösungen schwer lösliche Bleisaccharate, welche nur Zuckerbleioxyd und (3,4 bis 4,7 Proc.) Essigsäure enthalten. — 11. Mit Magnesiableiessig lassen sich aus 20 procentiger Zuckerlösung 75 bis nahezu 100 Proc. Zucker ausfällen. — 12. Die gefällten Bleisaccharate sind um so leichter löslich, je mehr Essigsäure sie enthalten; sie lösen sich leicht in neutraler Bleiacetatlösung, in Zinkacetat, Baryum- und Magnesiumacetat. — 13. Enthält eine Zuckerlösung Salze, welche aus Bleizucker schwer lösliche Bleiverbindungen abzuscheiden im Stande sind, so wird aus ihr durch Bleiessig direct Zucker gefällt. Solche Salze sind insbesondere Sulfate und Chloride, dann Citronate, Tartrate und Phosphate. Dies Verhalten erklärt sich so, dafs Bleiessig direct mit Zucker eine Verbindung bildet, welche wohl in Wasser unlöslich ist, sich aber in Bleiacetatlösung löst. Wird daher das im Bleiessig enthaltene Bleiacetat durch jene Salze entfernt, so fällt die Zuckerbleiverbindung aus. Vgl. auch diesen JB., S. 171. *Tf.*

Pellet. Einflufs des Bleiessigs auf die Drehung der Zuckerarten [1]. — Verfasser findet, dafs die Befunde von Swoboda [2] über den gleichen Gegenstand richtig sind, wenn genau unter den angegebenen Bedingungen gearbeitet wird, dafs die Verhältnisse aber mit der Concentration von Zucker oder Bleiessig stark variiren und ebenso durch die Gegenwart von Salzen oder Alkohol beeinflufst werden. Das Nähere mufs im Original nachgesehen werden. *Tf.*

C. A. Lobry de Bruyn et W. Alberda van Eckenstein. — Action des alcalis sur les sucres III. Transformation des sucres sous l'influence de l'hydroxyde de plomb [3]. Die Verfasser wenden sich gegen die Ansicht Swoboda's [4], dafs der Einflufs des basisch essigsauren Bleies auf das Drehungsvermögen der Zucker durch eine zuckerzerstörende Wirkung des Reagenzes bedingt sei und heben hervor, dafs aller Wahrscheinlichkeit nach dasselbe analog wie für Alkali nachgewiesen [5], nur umlagernd

---

[1] Bull. ass. Belg. chim. 14, 28. — [2] Vgl. das vorhergehende Referat. — [3] Rec. trav. chim. Pays-Bas 15, 92—96. — [4] Vgl. vorstehendes Referat. — [5] Rec. trav. chim. Pays-Bas 14, 156 und 203.

auf die Zucker wirke. Sie haben statt basisch essigsaures Blei das Bleihydroxyd in dieser Beziehung näher untersucht und zunächst gefunden, dafs in der That *Glucose* in Berührung mit diesem Reagens in *Mannose* übergeht, aber die Wirkung des Bleihydroxyds ist doch nicht völlig gleich der von Alkali oder Kalk, denn *Fructose* wird durch dasselbe aus Glucose nicht erzeugt und andererseits wird aus Fructose, trotzdem sie angegriffen wird, weder Glucose noch Mannose in irgend beträchtlichen Mengen gebildet. Zur Vergleichung des Verhaltens verschiedener Zucker gegen Alkali einerseits und Bleihydroxyd andererseits wurden etwa 20 procentige Zuckerlösungen benutzt und einerseits mit 5 Proc. Kali drei Stunden lang auf 70°, andererseits mit 10 Proc. Bleihydroxyd eine Stunde auf 100° erhitzt. Das Drehungsvermögen wurde an der heifsen, sowie der erkalteten Lösung bestimmt. Dann wurde die Lösung neutralisirt, eingedampft und ein gewogener Theil des Syrups mit 8 procentiger Salzsäure 1½ Stunden auf 100° erhitzt, um die vorhandenen Ketosen zu zerstören. Dann wurde das Drehungsvermögen wieder untersucht und so, wenn auch nur angenähert, die Menge der zerstörten Ketose bestimmt. Die gefundenen Zahlen für $[\alpha]_D$ sind in einer Tabelle zusammengestellt. Dafs aus Glucose mit Bleihydroxyd keine Fructose gebildet wird, erhellt daraus, dafs das Drehungsvermögen der resultirenden Lösung bei 60° und bei gewöhnlicher Temperatur das gleiche ist, während das Drehungsvermögen der Fructose mit der Temperatursteigerung sehr stark abnimmt. Eine ähnliche Verschiedenheit in der Wirkung von Bleihydroxyd und Alkali findet sich auch bei anderen Zuckern. Die Tabelle erstreckt sich noch auf Fructose, Mannose und Galactose. Auch Milchzucker und Maltose werden von beiden Reagentien angegriffen und dabei entsteht Galactose resp. Glucose. Uebrigens hat auch das neutrale Bleiacetat einen erheblichen Einflufs auf das Drehungsvermögen von Zuckerlösungen. Vgl. auch diesen JB., S. 171. *Tf.*

James Henderson. Action of Sugars on Ammoniacal Silver Nitrate[1]. — Nach Versuchen von Tollens[2]) hängt die beim Kochen einer ammoniakalischen Silberlösung mit Traubenzucker reducirte Silbermenge in hohem Grade von der Gröfse des angewendeten Silberüberschusses ab. Verfasser fand, dafs trotzdem unter bestimmten Bedingungen diese Methode sich zu einer Zuckerbestimmung verwenden läfst. Er verwendet einen grofsen Ueber-

[1]) Chem. Soc. J. 69, 145—154. — [2]) Ber. 16, 1921.

schufs von Silberlösung und zeigt zunächst, dafs dann die Menge des reducirten Silbers von der Dauer des Erhitzens unabhängig ist. Er verfuhr folgendermafsen: Eine Ammoniaklösung vom spec. Gewicht 0,88, verdünnt mit ihrem dreifachen Volumen Wasser, wurde zu einem gemessenen Volumen einer zehntelnormalen Silbernitratlösung zugesetzt, bis eben wieder völlige Lösung eingetreten war. Dann wurde eine bestimmte Menge einer normalen Traubenzuckerlösung zugegeben und die Flüssigkeit in einen Reagenscylinder gebracht, der durch strömenden Dampf erhitzt wurde. Nach einer bestimmten Zeit wurde mit der Pipette eine gemessene Probe entnommen, gekühlt, verdünnt, vom Silber filtrirt und im Filtrat des Silbers nach der Volhard'schen Methode titrirt. Wenn nun so 20 mg Traubenzucker mit 40 ccm Zehntelnormalsilberlösung erhitzt wurden, zeigte sich, dafs schon nach etwa einer halben Minute die Reduction vollständig geworden war. — Weitere Versuche sollten den Einflufs der Ammoniakmenge auf das Reductionsvermögen des Traubenzuckers kennen lehren. Der Traubenzucker (10 mg) wurde mit 20 ccm Zehntelnormalsilberlösung, enthaltend 5 ccm verschieden starker Ammoniaklösung (1 : 3 bis 1 : 7), erhitzt und zu verschiedenen Zeiten Proben entnommen. Es zeigte sich, dafs bei genügend langem Erhitzen (10 bis 20 Minuten) die reducirte Silbermenge von der Concentration des verwendeten Ammoniaks fast ganz unabhängig war. In allen Fällen war das Verhältnifs der reducirten Silbermenge zur nach dem Erhitzen noch gelösten 1:2. — Eine andere Versuchsreihe zeigt, dafs die reducirte Silbermenge unter sonst gleichen Umständen der Dextrosemenge proportional ist, wenn nur der Silberüberschufs überhaupt ein genügend grofser ist. Die zugehörige Tabelle möge hier Platz finden:

Dextrose	Dauer des Erhitzens	Reducirte Silberlösung	Dextrose: reduc. Silbernitrat
8 mg	5,0 Minuten	1,84 ccm	1 : 3,9
	10,5 „	1,86 „	
6 mg	5,0 „	1,46 „	1 : 4,1
	10,5 „	1,46 „	
4 mg	5,0 „	1,04 „	1 : 4,2
	10,5 „	0,98 „	

Schliefslich wurde in einer besonderen Versuchsreihe als *Umrechnungsfactor* die Zahl der von einem Molekül Dextrose redu-

cirten Silbernitratmoleküle bestimmt, und zwar so, dafs 5 ccm der oben erwähnten Ammoniaklösung (1 : 3) mit 30 ccm Zehntelnormalsilberlösung gemischt und damit ziemlich wechselnde Mengen einer reinen Dextroselösung acht Minuten lang erhitzt wurden. Dann wurde das Ganze gekühlt, filtrirt und das gelöste Silber titrirt. Während die angewendeten Dextrosemengen zwischen 4 und 10 mg variirten, schwanken die Werthe für den erwähnten Factor nur zwischen 11,70 und 11,97. Ein Versuch mit 17,5 mg Dextrose und 40 ccm Silberlösung ergab 12,06. Das Verhältnifs des reducirten Silbers zum Silberüberschufs variirte bei diesen Versuchen zwischen 1 : 2,42 und 1 : 10,53, also in weiten Grenzen. Mit gewöhnlicher Handelsglucose wurde der Umrechnungsfactor zu 12,0 bis 12,4 gefunden. Eine weitere kleine Versuchsreihe ergab, dafs die Methode nur dann gute Resultate giebt, wenn der Silberüberschufs mindestens das Doppelte des reducirten Silbers beträgt. So wurden unter Verwendung des Factors 11,9 für 10 mg angewendeter Dextrosen gefunden, bei einem Verhältnifs des reducirten Silbernitrats zum überschüssigen 1 : 3,07, 10 mg, bei 1 : 3,2 9,8 mg, bei 1 : 1,59 aber nur 9,4 mg. — Verfasser hat dann noch das Verhalten von *Rohrzucker*, *Dextrin*, *Stärke*, *Lävulose*, *Galactose*, *Lactose* und *Maltose* unter denselben Bedingungen untersucht und fand, dafs Lävulose und Galactose unter den für Traubenzucker angegebenen Bedingungen ebenfalls mit ammoniakalischer Silbernitratlösung bestimmt werden können, und zwar fand sich für Lävulose der *Umrechnungsfactor* zu 9,7 bis 10,4, für Galactose zu 12,07 bis 12,11. Bei beiden hat längeres Erhitzen kaum Einflufs auf die Menge des reducirten Silbers. — Rohrzucker, Stärke und Dextrin werden beim Erhitzen mit ammoniakalischer Silberlösung unter den erwähnten Bedingungen überhaupt nicht angegriffen, so dafs also die Methode zur Bestimmung von Dextrose, Lävulose oder Galactose *neben* einem jener Körper dienen kann. Dabei ist allerdings zu berücksichtigen, dafs die Gegenwart von Rohrzucker die Oxydation des Traubenzuckers zu verzögern scheint, was durch längeres Erhitzen oder durch Anwendung eines gröfseren Silbernitratüberschusses gut gemacht werden müfste. — *Lactose* und *Maltose* werden von der ammoniakalischen Silbernitratlösung oxydirt, aber offenbar nur nach Mafsgabe einer primär stattfindenden Hydrolyse, so dafs die Menge reducirten Silbers ganz von der Dauer des Erhitzens abhängig, die Methode also hier nicht anwendbar ist. Vgl. auch diesen JB., S. 173. *Tf.*

Berthelot et G. André. Nouvelles recherches relatives à la décomposition des sucres sous l'influence des acides et spéciale-

ment à la production de l'acide carbonique [1]). — Die Verfasser haben ihre früher mitgetheilten Versuche über die Bildung der Kohlensäure aus Kohlehydraten weiter ausgedehnt und haben insbesondere auch die Bedingungen untersucht, unter welchen die *Huminsäure*, *Lävulinsäure und Ameisensäure* gebildet werden. Ihre Beobachtungen lassen die Zersetzung der Zuckerarten unter dem Einfluſs von Säuren als das Resultat dreier gleichzeitig verlaufender Reactionsreihen erscheinen, welche in gewisser Beziehung unabhängig von einander sind: die Umwandlung der Zucker in Huminsäure und Wasser durch eine Molekularcondensation, ihr Uebergang in Lävulinsäure und Ameisensäure durch Spaltung und endlich die Bildung von Kohlensäure. Es wurden untersucht: *Dextrose*, *Lävulose*, *Galactose und Maltose* in ihrem Verhalten gegen *Salzsäure*, *Schwefelsäure und Phosphorsäure*. Letztere schien besonders geeignet, weil sie nicht mit dem Wasser abdestillirt und keine oxydirende Wirkung hat. — *Versuchsbedingungen:* Zum Theil wurde in zugeschmolzenen, luftleer gepumpten Röhren bei 100° gearbeitet, so daſs auch die entstehenden Gase untersucht werden konnten. Zum anderen Theil wurde in offenen Kolben im Oelbade erhitzt unter Anwendung entweder eines Rückfluſskühlers oder aber eines absteigenden Kühlers, wobei dann das abdestillirende Wasser von Zeit zu Zeit ersetzt wurde. Die Versuche wurden ferner zum Theil im Vacuum, zum Theil an der Luft, zum Theil endlich im Wasserstoffstrome ausgeführt. — Die *quantitative Bestimmung der Reactionsproducte:* 1. *Unveränderte Glucose* wurde mit Fehling'scher Lösung bestimmt; die Methode ist insbesondere bei Gegenwart von viel Phosphorsäure nicht sehr genau. Ueberdies wirkt Glucosan ebenfalls, wenn auch sehr langsam, auf das Reagens ein, so daſs die Grenze etwas unsicher wird. 2. *Kohlensäure* wurde bei den Versuchen in zugeschmolzenen Röhren über Quecksilber gesammelt und unter Berücksichtigung des gelösten Theils volumetrisch bestimmt; bei den übrigen Versuchen wurde sie durch Kalkwasser absorbirt. 3. *Kohlenoxyd* wurde nach Entfernung der Kohlensäure in saurer Kupferchlorürlösung aufgefangen. 4. *Huminsäure* wurde gewaschen, bei 100° getrocknet und gewogen. Ihre Zusammensetzung entspricht dann C = 66,4 Proc., H = 4,5 Proc. und O = 29,1 Proc. 5. *Ameisensäure* wurde aus den Reactionsflüssigkeiten durch längeres Kochen unter Ersatz des Wassers abdestillirt, das Destillat mit Barytwasser neutralisirt, abgedampft

[1]) Compt. rend. 123, 567—580.

und das rückständige Salz analysirt. Es besteht im Wesentlichen aus *Formiat.* 6. *Lävulinsäure* wurde durch Ausschütteln der wässerigen, ameisensäurefreien Flüssigkeiten mit Aether unter Berücksichtigung des Vertheilungscoëfficienten der Säure zwischen Wasser und Aether, welcher unter den Versuchsbedingungen zu 0,23 gefunden wurde, bestimmt [1]). Die wässerige Flüssigkeit wurde so weit concentrirt, dafs sie 2 Thle. Wasser auf 1 Thl. Phosphorsäure enthielt. Dann wurde mit dem fünffachen Volumen Aether ausgeschüttelt, welcher etwa die Hälfte der Lävulinsäure aufnahm. Diese Aetherlösung wurde wieder mit Wasser geschüttelt und der Säuregehalt titrimetrisch bestimmt. 7. *Furfurol* wurde aus den Destillaten mit Phenylhydrazin gefällt. Andere neutrale Producte wurden nicht beobachtet. 8. Wasser. Seine Menge wurde als Differenz berechnet, wenn die Menge aller anderen genannten Producte bestimmt war. Diese Rechnung wurde dadurch controlirt, dafs die Summe der sämmtlichen *Element*bestimmungen von dem Gewicht der verwendeten Glucose abgezogen wurde. Die Uebereinstimmung dieser Differenzen zeigt, dafs bei Verwendung geschlossener Röhren die quantitativ bestimmten Substanzen in der That im Wesentlichen die Gesammtheit der bei der Zersetzung der Glucose entstehenden Körper darstellen. — *Versuche im geschlossenen Rohr.* Die Röhren wurden auf 100° erhitzt und beschickt mit 3,349 g Glucose, 16,78 g Phosphorsäure, 19,5 g Wasser. Das Gesammtvolumen war 31 ccm, die Dichte 1,28. Die Producte wurden analysirt nach 1. 115, 2. 168 und 3. nach 644 Stunden. Die Resultate enthält folgende Tabelle:

Glucose	Gesammtgewicht 100 g			Kohlenstoff 40,00 g			Wasserstoff 6,67 g			Sauerstoff 53,33 g		
	1	2	3	1	2	3	1	2	3	1	2	3
Kohlensäure . .	1,47	1,40	2,07	0,40	0,38	0,56	—	—	—	1,07	1,02	1,51
Kohlenoxyd . .	0,17	0,59	1,19	0,07	0,25	0,44	—	—	—	0,10	0,34	0,75
Ameisensäure .	6,65	10,70(?)	11,90	1,76	2,78(?)	3,09	0,29	0,46(?)	0,51	4,60	7,46(?)	8,30
Lävulinsäure . .	20,70	37,10	39,88	10,71	19,18	20,62	1,42	2,55	2,75	8,57	15,36	16,50
Huminsäure . .	16,90	23,10	23,60	11,20	15,30	15,70	0,76	1,04	1,06	4,90	6,75	6,85
Unveränderte Glucose . . .	12,10	—	—	4,84	—	—	0,81	—	—	6,47	—	—
Summe	57,99	72,89	78,64	28,98	37,89	40,41	3,28	4,05	4,32	25,71	30,93	33,91
Verlust	42,01	27,11(?)	21,36	11,02	2,11(?)	0,41	3,39	2,62(?)	2,45	27,62	22,40(?)	19,42

[1]) Vgl. Ann. chim. phys. [4] 24, 396—433.

Wasser. Wenn man die Mengen des nicht wieder gefundenen Sauerstoffs und Wasserstoffs mit einander vergleicht unter der Annahme, daſs in beiden Fällen der Verlust auf Wasserbildung zurückzuführen sei, so errechnen sich aus dem gefundenen Sauerstoffverlust die Wasserstoffverluste 3,43, 2,80, 2,43, während direct gefunden wurden 3,39, 2,62, 2,45, also fast völlige Uebereinstimmung. Das Wasser verdankt seine Entstehung der gleichzeitigen Bildung von Huminsäure, Lävulinsäure und Ameisensäure. — *Glucosan.* Im Beginn der Reaction (1) wurde fast ein Viertel des Kohlenstoffs nicht wieder gefunden, derselbe dürfte wohl als eine glucosanartige, auf Fehling'sche Lösung nicht wirkende Substanz vorhanden sein. Nach 168 Stunden (2) waren noch etwa 5 Proc. davon vorhanden. Es scheint dies darauf zu deuten, daſs die in der Tabelle enthaltenen Reactionen erst secundär nach Umwandlung der Glucose in Glucosan verlaufen. — *Ameisensäure und Lävulinsäure.* Die Zahlen der Tabelle stimmen nicht wohl auf die theoretische Formel, $C_6H_{12}O_6 = C_5H_8O_3 + CH_2O_2 + H_2O$, sondern es wurde wesentlich mehr Ameisensäure im Vergleich zur Lävulinsäure gefunden. — *Huminsäure.* Dieses Mehr an Ameisensäure entspricht der gebildeten Huminsäuremenge. Dagegen sind die Mengen der Huminsäure und Lävulinsäure unabhängig von einander. Lävulinsäure liefert unter den Versuchsbedingungen mit Phosphorsäure erhitzt keine Spur Huminsäure. Wird 1 g Glucose mit 5 g concentrirter Salzsäure in einer im Uebrigen mit Chlorwasserstoffgas gefüllten Röhre 25 Stunden auf 100° erhitzt, so geht fast alle Glucose in Huminsäure über. Ihre Menge betrug 0,89 g. Weitere Versuche wurden mit verdünnten Säuren ausgeführt, sie zeigten, daſs zwischen der Menge der gebildeten Huminsäure und Ameisensäure eine Proportionalität nicht besteht. — *Kohlensäure und Kohlenoxyd.* Ihre Menge ist bei 100° nur sehr gering. Ein Theil des Kohlenoxyds stammt ohne Zweifel aus der Ameisensäure, welche in der That beim Erhitzen mit 60procentiger Phosphorsäure auf 100° durch 190 Stunden zu etwa 3 Proc. in Kohlenoxyd zerfällt. Concentrirte Salzsäure wirkt weit energischer. Lävulinsäure dagegen lieferte auch mit reiner Phosphorsäure oder kalt gesättigter Salzsäure 24 Stunden auf 100° erhitzt kein Kohlenoxyd und nur ganz wenig Kohlensäure. Mit verdünnteren Säuren wird überhaupt kein Gas gebildet. — Besondere Versuche im geschlossenen Rohre ergaben, daſs beim Erwärmen von Glucose mit concentrirter Salzsäure die Reaction bei etwa 85° plötzlich eintritt. Die in der Stunde entwickelten Kohlensäure- und Kohlenoxydmengen steigen mit der Dauer des

Erhitzens. — Auch Huminsäure liefert beim Erhitzen mit concentrirter Salzsäure etwas Kohlensäure; darauf führen die Verfasser die gefundenen geringen Schwankungen in ihrer Zusammensetzung zurück. — *Versuche durch Destillation.* 5 g Glucose wurden mit 200 ccm Wasser und A. 61,8 g Phosphorsäure durch 198 Stunden, B. 30 g Schwefelsäure durch 256 Stunden im 120° heifsen Oelbade erhitzt. In einem anderen Oelbade wurden neben einander je 5 g Glucose und 200 ccm Wasser, C. mit 51 g Phosphorsäure im Wasserstoffstrome, D. 24 g Schwefelsäure desgleichen, E. 24,6 g Chlorwasserstoff im Luftstrome und F. 24,6 g Chlorwasserstoff im Wasserstoffstrome zum lebhaften Sieden erhitzt. In allen Fällen wurde Nachts die Destillation unterbrochen und das abdestillirte Wasser ergänzt. Resultate:

	Für 100 g Glucose					
	A.	B.	C.	D.	E.	F.
CO_2	9,3	6,8	1,20	1,14	1,24	1,28
CH_2O_2 und dergl.	8,9	15,0	1,50	8,3	—	—
Huminsäure	9,6	8,3	3,50	2,7	—	—
Furfurol	0,43	0,47	—	—	—	0,04

Auffallend ist im Vergleich mit der oben gegebenen Tabelle die weit gröfsere Menge Kohlensäure; sie rührt nicht, wie vermuthet wurde, von einer Zersetzung primär gebildeter Lävulinsäure her. Proportionalität der Huminsäure und Ameisensäuremengen war wieder nicht zu constatiren. Uebrigens näherten sich die Analysenzahlen des Barytsalzes der flüchtigen Säure den für Acetat verlangten. — *Isomere der Glucose.* Die anderen Zucker verhalten sich analog der Glucose und liefern ebenfalls Kohlensäure. 5 g Zucker wurden mit 200 ccm Wasser und 55,88 g Phosphorsäure im Wasserstoffstrome im 120° heifsen Bade 475 Stunden destillirt.

	Kryst. Lävulose	Kryst. Galactose	Maltose	Dextrose 278 Stunden
CO_2	7,3	6,8	6,7	9,3
Huminsäure	14,7	10,4	9,4	9,6
Furfurol	0,46	0,56	0,35	0,43

Andererseits wurden dieselben Zucker im geschlossenen Rohre mit 25 ccm 12,5 proc. Salzsäure 24 Stunden auf 100° erhitzt:

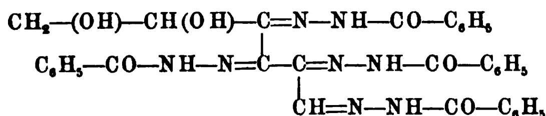
	Kryst. Lävulose	Kryst. Galactose	Maltose	Dextrose 278 Stunden
CO_2	0,29	1,0	0,4	—
CO	0,10	0,3	—	—
CH_2O_2	8,10	9,4	10,0	—
Huminsäure	14,6	9,3	7,1	8,5

Die Verfasser halten es nicht für angängig, die nicht unbeträchtlichen Mengen gebildeten Furfurols einer Beimengung von Pentosen zuzuschreiben. — Versuche im geschlossenen Rohre bei 100° mit 1 g Zucker und 5 g kalt gesättigter Salzsäure während 24 Stunden ergaben:

	Kryst. Lävulose	Kryst. Galactose	Maltose	Dextrose 278 Stunden
CO_2	1,53	1,20	1,04	1,3
CO	3,10	3,26	3,05	2,8
CH_2O_2	0,0	1,00	1,3	0,4
Huminsäure	56,4	49,3	54,7	54,3

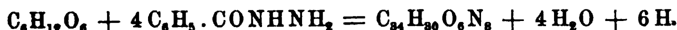
Das Resultat ihrer Arbeit fassen die Verfasser in Folgendem zusammen. Die Glucosen sind wenig beständige Atomsysteme, was damit im Einklang steht, dafs dieselben, als Hydrate des Kohlenstoffs betrachtet, endothermisch sind. Daher sind sie geneigt, verschiedene Umsetzungen gleichzeitig einzugehen, welche sich in drei Hauptrichtungen erstrecken. 1. Polymerisation unter Wärmeentwickelung, wobei neben Wasser Glucosan und Huminsäure gebildet wird. 2. Lävulinsäure- und Ameisensäurebildung unter dem Einflufs von Säuren, was ohne Zweifel eine exothermische Reaction ist, und in der Oxydation eines endständigen Kohlenstoffatoms auf Kosten des Sauerstoffs der fünf übrigen Kohlenstoffatome besteht. 3. Kohlensäurebildung dadurch, dafs jener in der Hauptsache als Ameisensäure abgespaltene endständige Kohlenstoff noch mehr Sauerstoff aufnimmt. Der gleichen merkwürdigen Neigung des einen Kohlenstoffatoms der Glucosen, sich isolirt abzuspalten, ist wohl auch die beobachtete Bildung von Furfurol zuzuschreiben. Schliefslich wird darauf hingewiesen, dafs der Nachweis der Bildung beträchtlicher Kohlensäuremengen bei diesen Zersetzungen mit Rücksicht auf den Zerfall der Zucker bei der Alkoholgährung von Wichtigkeit erscheint. Vgl. auch diesen JB., S. 172. *Tf.*

E. Davidis. Ueber Aldazine, Ketazine und Benzosazone von Aldosen und Ketosen [1]). — Zur Darstellung der Aldazine und Ketazine wird der fein gepulverte Zucker (nicht über 4 g) mit etwas mehr als 2 Mol. Hydrazinhydrat und wasserfreiem Methylalkohol auf dem Wasserbade gelöst und dann noch zwei Stunden erhitzt. An den Gefäſswänden scheidet sich eine melassenartige Flüssigkeit ab, welche nach Abgieſsen der alkoholischen Lösung unter Umrühren in wasserfreien Aether eingetropft wird, dem man etwas Aceton zufügt, um überschüssiges Hydrazinhydrat in ätherlösliches Dimethylketazin überzuführen. Das Product scheidet sich als weiſses Pulver ab, das rasch abgesaugt, mit Aether gewaschen und im Vacuum getrocknet werden muſs. So wurden *Glucosealdazin*, *Arabinosealdazin* und *Fructoseketazin* gewonnen, welche sämmtlich nach der Analyse auf zwei Zuckermoleküle eine Hydrazingruppe enthalten. Sie stellen weiſse, lockere, äuſserst hygroskopische, mikrokrystallinische Pulver vor, an welchen kein scharfer Schmelzpunkt beobachtet werden konnte. In kalter, wässeriger oder alkalischer Lösung sind die Aldazine und Ketazine beständig; von verdünnten Säuren werden sie sofort in Zucker und Hydrazin gespalten. Die beim Glucosealdazin ausgeführte quantitative Hydrolyse bestätigte die angenommene Zusammensetzung. Als *Benzosazone* bezeichnet Verfasser Condensationsproducte zwischen Benzhydraziden und Zuckern, welche durch Einwirkung von verdünnter Natronlauge entstehen und welche sämmtlich auf 2 Mol. Zucker vier Benzhydrazingruppen enthalten. *Glucosebenzosazon*,



$$\begin{array}{l} CH_2\text{—}(OH)\text{—}CH(OH)\text{—}C{=}N\text{—}NH\text{—}CO\text{—}C_6H_5 \\ C_6H_5\text{—}CO\text{—}NH\text{—}N{=}C\text{—}C{=}N\text{—}NH\text{—}CO\text{—}C_6H_5 \\ \qquad\qquad\qquad\qquad\quad CH{=}N\text{—}NH\text{—}CO\text{—}C_6H_5 \end{array}$$

entsteht nach der Gleichung:



$$C_6H_{12}O_6 + 4\,C_6H_5.CONHNH_2 = C_{34}H_{30}O_6N_8 + 4\,H_2O + 6\,H.$$

Durch den nascirenden Wasserstoff wird ein Theil des Benzhydrazids in Benzoësäure und Ammoniak gespalten. 1 g Glucose wird mit 3,2 g Benzhydrazid in $^1/_2$ Liter Wasser gelöst, mit 20 Tropfen Natronlauge vom specifischen Gewicht 1,23 versetzt und $1^1/_2$ Stunden auf dem Wasserbade digerirt. Zuerst tritt Gelbfärbung, dann unter geringer Gas- und reichlicher Ammoniakentwickelung Burgunderrothfärbung ein, während das Osazon in

[1]) Ber. 29, 2308—2311.

gelblichbraunen Blättchen vom Schmelzpunkt 256 bis 257° krystallisirt. Dasselbe ist in Wasser nicht, wohl aber in Alkohol löslich. Auch von verdünntem Alkali wird es aufgenommen und durch Essigsäure wieder gefärbt. Aus Lävulose entsteht dasselbe Osazon. Statt von den Zuckern kann man zur Darstellung der Benzosazone auch von den fertigen Benzhydrazonen ausgehen. Verfasser hat den Schmelzpunkt des *Arabinosebenzhydrazids* bei 211 bis 212° (Subaschow 184°), den des *Dextrosebenzhydrazids* bei 195 bis 196° (Wolf 171 bis 173°) gefunden. Vgl. auch diesen JB., S. 172. *Tf.*

W. Alberda van Eckenstein et C. A. Lobry de Bruyn. Sur quelques nouvelles hydrazones des sucres; les naphtylhydrazones et les phenylhydrazones alcylées (méthyl-, éthyl-, amyl-, allyl- et benzyl-) I. [1]). — Vorläufige Mittheilung einiger Resultate, welche in der folgenden Abhandlung beschrieben sind. *Tf.*

W. Alberda van Eckenstein et C. A. Lobry de Bruyn. Sur les méthyl-, éthyl-, allyl-, benzylphenylhydrazones et les *β*-naphtylhydrazones des sucres [2]). — Die Hydrazone wurden durch Vermischen der concentrirten heifsen Zuckerlösung mit einer Lösung der berechneten Menge Hydrazin in Eisessig dargestellt, wobei meist sofort ein krystallinischer Niederschlag entsteht. Einige Hydrazone bilden sich langsamer. *Fructose*, *Sorbose* und *Maltose* geben überhaupt keine Fällung, *Xylose* nur mit *β*-Naphtylhydrazin. Glucose und Lactose geben keine Fällung mit *Methyl-* und *Aethylhydrazin*. Die Niederschläge wurden mit etwas Methylalkohol angerührt, mit Wasser versetzt, abgesaugt und nach dem Umkrystallisiren aus 30- bis 50proc. Alkohol im Exsiccator getrocknet. Die Eigenschaften sind in nebenstehender Tabelle zusammengestellt. Die Schmelzpunkte sind häufig nicht sehr scharf, aber doch zur Identificirung geeignet. Das optische Drehungsvermögen wurde meist in halbprocentiger Methylalkohollösung bestimmt, bei einigen Hydrazonen aber in Eisessiglösung.

Verfasser glauben, dafs die so erhaltenen Zahlen zur Identificirung des Zuckers brauchbar seien, trotzdem sie nicht dem Hydrazon zugehören, da dieses in Eisessiglösung zersetzt ist. Sämmtliche Hydrazone werden in wässeriger Lösung beim Kochen mit Benzaldehyd quantitativ zersetzt. Einige der Hydrazone, insbesondere Benzyl-, Allyl- und Amylhydrazon der Galactose, erstarren gelatinös, wenn man die kochende, 0,4- bis 1 proc. Lösung rasch abkühlt. Vgl. auch diesen JB., S. 170—171.

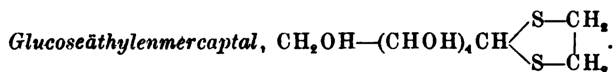
---

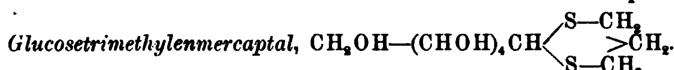
[1]) Rec. trav. chim. Pays-Bas 15, 97—99. — [2]) Daselbst, S. 225—229.

	Farbe	Schmelzpunkt	Bei 16 bis 18° lösen 100 ccm			Optisch. Drehungsvermögen in 0,5 proc. Lösung in	
			Wasser	C_2H_5OH	CH_3OH	CH_3OH	Eisessig
Methyl-							
Mannose	weifs	178°	0,2 bis 0,06 g	0,05 bis 0,2 g	0,59 g	+ 8,6°	—
Arabinose	„	161			—	+ 4,3	— 21,8°
Rhamnose	„	124			— [1]	— 0,3 [3]	—
Galactose	„	180			— [2]	—	—
Aethyl-							
Galactose	weifs	169°	0,2 bis 0,06 g	0,1 g	—	0°	— [4]
Mannose	gelb	159		0,2	—	+ 14,6	—
Arabinose	„	153		0,4	—	0	— 24,6°
Rhamnose	„	123		—	— [1]	— 11,6	—
Amyl-							
Galactose	gelb	116°	0,2 bis 0,06 g	0,6 g	—	+ 4,4°	—
Mannose	„	134		3,5	—	+ 9,2	—
Arabinose	„	120		3,6	—	0	+ 2,8°
Rhamnose	braun	99		6,5	— [1]	— 6,4	—
Glucose	„	128		1,2	—	— 6,4	—
Lactose	„	123		0,4	—	— 8,6	—
Allyl-							
Galactose	gelb	157°	0,2 bis 0,06 g	0,3 g	—	— 8,6°	—
Mannose	„	142		0,7	—	+ 25,7	+ 16,8°
Arabinose	„	145		0,5	—	0	— 2,4
Rhamnose	„	135		—	—	0	—
Glucose	„	155		—	—	— 5,3	—
Lactose	„	132		0,2	—	— 14,6	—
Melibiose	„	197		0,3	—	+ 21,2	+ 8
Benzyl-							
Galactose	gelb	154°	0,2 bis 0,06 g	0,08 g	0,9 g	— 17,2°	—
Mannose	weifs	165		0,2	0,55	+ 29,8	— 10,6°
Arabinose	„	170		0,06	0,4	— 14,6	— 12,8
Rhamnose	gelb	121		6,7	15,4	— 6,4	— 2,1
Glucose	„	150		0,10	0,5	— 33,0	— 20,2
Lactose	„	128		0,06	0,9	— 25,7	—
β-Naphtyl-				96 proc. Alkohol			
Galactose	braun	167°	0,14 g	0,24 g	—	+ 24,8°	+ 2°
Mannose	„	157	0,18	0,25	—	+ 16,8	0
Arabinose	„	141	0,22	0,62	—	+ 22,5	+ 7
Rhamnose	„	170	0,20	0,44	—	+ 8,4	— 11,8
Glucose	„	95	0,25	5,00	— [1]	+ 40,2	0
Xylose	„	70	0,32	6,62	—	+ 18,6	+ 15,8
Lactose	„	203	0,07	0,2	—	0	+ 7
Maltose	„	176	—	0,4	—	+ 10,6	—
Melibiose	„	135	—	1,3	—	+ 15,9	—

[1]) Sehr schwer löslich. — [2]) Fast unlöslich. — [3]) 4 proc. Lösung im 100 mm-Rohr $\alpha = -0^{0}\ 7{,}5'$. — [4]) Fast unlöslich in Essigsäure. *Tf.*

W. T. Lawrence. Ueber Verbindungen der Zucker mit dem Aethylen-, Trimethylen- und Benzylmercaptan [1]). — Aethylen- und Trimethylenmercaptan vereinigen sich gleich den einwerthigen Mercaptanen unter Wirkung von concentrirter Salzsäure mit Aldosen in molekularen Mengen unter Austritt von Wasser. Die so ent stehenden Derivate des Traubenzuckers haben die Formeln:





Die Verbindungen sind in Wasser leichter löslich und gegen warme Mineralsäuren beständiger, als die Derivate der einwerthigen Mercaptane. Zur Gewinnung der Aethylenmercaptale wurden 20 g Zucker bei Zimmertemperatur in der gleichen Menge concentrirter Salzsäure gelöst und mit 11 g Aethylenmercaptan geschüttelt. Nach 10 bis 20 Minuten beginnt Krystallisation. Nach einer Stunde wird abgesaugt, mit Alkohol gewaschen und aus heifsem Alkohol krystallisirt. *Glucoseäthylenmercaptal*, $C_6H_{12}O_5S_2C_2H_4$, bildet feine, verfilzte, farb- und geruchlose, bitter schmeckende Nadeln vom Schmelzpunkt 143°, welche sich in etwa 3 Thln. kochenden oder 12 Thln. kalten Wassers, ferner in 30 Thln. kochenden Alkohols lösen. In Aether, Chloroform, Benzol und Ligroin ist es schwer löslich. Die specifische Drehung in 10,8 proc. Lösung fand sich $[\alpha]_D^{20^0} = - 10{,}81$, das Molekulargewicht nach Raoult in wässeriger Lösung zu 245. Beim Erhitzen über den Schmelzpunkt tritt Zersetzung ein; dagegen wird die Substanz selbst bei mehrstündigem Erwärmen mit 5 proc. Salzsäure nur wenig angegriffen. Leichter wird sie von Brom in wässeriger Lösung gespalten, wobei neben amorphen Producten Aethylenmercaptan, Traubenzucker und einmal auch Diäthylentetrasulfid [2]) beobachtet wurden. *Mannoseäthylenmercaptal*, $C_6H_{12}O_5 . C_2H_4S_2$, schmilzt bei 153 bis 154°, löst sich etwas leichter in Wasser als das vorige und krystallisirt aus 10 proc. wässeriger Lösung in Pyramiden. Die specifische Drehung in 4,89 proc. Lösung ist $[\alpha]_D^{20^0} = + 12{,}88$. *Galactoseäthylenmercaptal* krystallisirt weniger leicht, ist in Wasser sehr löslich und schmilzt bei 149°. *Arabinoseäthylenmercaptal* löst sich schon in 8 Thln. kaltem Wasser und schmilzt bei 154°. *Rhamnoseäthylenmercaptal*, $CH_3–C_5H_9O_4=C_2H_4S_2$,

[1]) Ber. 29, 547—552. — [2]) Fassbender, JB. f. 1887, S. 1246.

ist wenig löslich in Wasser und krystallisirt noch aus der 2 proc. warmen Lösung in harten Pyramiden. Aus Alkohol krystallisiren weifse Nadeln vom Schmelzpunkt 169°. *Xyloseäthylenmercaptal* krystallisirt schlecht. — Zur Darstellung der Trimethylenmercaptale wurden 12 g Zucker in der gleichen Menge concentrirter Salzsäure gelöst und mit 6 g Trimethylenmercaptan geschüttelt. *Glucosetrimethylenmercaptal* krystallisirt aus Alkohol in feinen, bitter schmeckenden Nadeln vom Schmelzpunkt 130°. Es löst sich in ca. $1^1/_2$ Thln. kochenden, in 9 Thln. kalten Wassers und in 15 Thln. kochenden Alkohols. In Aether, Chloroform, Benzol und Ligroin löst es sich schwer. Die Molekulargewichtsbestimmung ergab 258. Gegen Salzsäure verhält es sich wie das Glucoseäthylenmercaptal. — *Arabinosetrimethylenmercaptal*, $C_5H_{10}O_4, S_2C_3H_6$, krystallisirt in langen Nadeln vom Schmelzpunkt 150°. Die entsprechenden Derivate der Galactose und Xylose krystallisirten nicht. — Verfasser hat ferner einige Aldosederivate des *Benzylmercaptans* dargestellt, indem er 3 g Zucker mit der gleichen Menge concentrirter Salzsäure und 3 g Benzylmercaptan schüttelte. Nach kürzerer oder längerer Zeit ist das Mercaptan gelöst und bald erstarrt die Masse unter gelinder Erwärmung. Die Producte wurden aus Alkohol krystallisirt. *Glucosebenzylmercaptal*, $C_6H_{12}O_5(SCH_2C_6H_5)_2$, löst sich in ungefähr 8 Thln. kochendem Alkohol und 50 Thln. kochendem Wasser. In Benzol und Ligroin ist es fast unlöslich, in Chloroform und Aether schwer löslich. Aus verdünntem Alkohol krystallisiren feine Nadeln vom Schmelzpunkt 133°. Gegen warme 5 proc. Salzsäure ist die Verbindung sehr beständig. *Galactosebenzylmercaptal*, $C_{20}H_{26}O_5S_2$, schmilzt bei 130° und löst sich in 6 Thln. heifsem Alkohol. *Rhamnosebenzylmercaptal*, $CH_3.C_5H_9O_4(SCH_2-C_6H_5)_2$, löst sich in 10 Thln. heifsem Alkohol und krystallisirt beim Erkalten in rhomboiden Tafeln vom Schmelzpunkt 125°. *Arabinosebenzylmercaptal*, $C_5H_{10}O_4(SCH_2C_6H_5)_2$, löst sich in 8 Thln. Alkohol und krystallisirt aus 50 proc. Alkohol in langen Nadeln vom Schmelzpunkt 144°, *Xylosebenzylmercaptal* krystallisirt nicht. Vgl. auch diesen JB., S. 169—170. *Tf.*

Cornelius O'Sullivan and Arthur L. Stern. The Identity of Dextrose from Different Sources, with Special Reference of the Cupric Reducing Power [1]. — Dextrose verschiedener Herkunft und zwar bereitet aus Rohrzucker aus Zuckerrohr und solche aus Zuckerrüben, dann aus Maisstärke und aus Lactose,

[1]) Chem. Soc. J. 69, 1691—1696.

wurde durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus Methylalkohol gereinigt und auf ihr Drehungsvermögen, ihr Reductionsvermögen und das specifische Gewicht der Lösung untersucht. Sämmtliche Eigenschaften wurden bei allen diesen Proben übereinstimmend gefunden, und zwar $[\alpha]_D$ bei 15,5° zu 52,4 bis 52,7. Das Reductionsvermögen K[1]) = 104,6 bis 105,1. Das specifische Gewicht der Lösung wurde bei 15,5° bestimmt, auf das des Wassers = 1000 bezogen und der Ueberschufs über diese 1000 mit der Anzahl in 100 ccm gelöster Gramme Zucker dividirt. Es errechneten sich so folgende Factoren:

5 g in 100 ccm . . .	3,840
7,5 " " " " . . .	3,833
10 " " " " . . .	3,825

Für das Filtriren des bei der Bestimmung des Reductionsvermögens entstehenden Kupferoxyduls wird eine Abänderung des Soxhlet'schen Filtrirrohres vorgeschlagen, indem die an demselben befindliche Einschnürung weggelassen, dafür aber ein Platinnetz eingesetzt werden soll. Vgl. auch diesen JB., S. 177. *Tf.*

R. Fresenius. Ueber technisch reinen Stärkezucker und unter Verwendung desselben hergestellten Wein [2]). — Von allgemein chemischem Interesse ist die Mittheilung, dafs unter dem Namen Dextrosezucker ein technisches Product in den Handel kommt, welches wesentlich verschieden von der früher allein im Handel vorkommenden Form festen Stärkezuckers ist. Es ist dies ein krystallinischer, aufser Hydratwasser (ca. 14 Proc.) nur etwa 0,3 Proc. Mineralstoffe und etwa 1 Proc. Zwischenproducte zwischen Stärke und Dextrose enthaltender Stärkezucker. Letztere Zwischenproducte bestehen nur zum geringen Theil aus durch Alkohol fällbarem Dextrin, die Hauptmenge ist Maltose und Isomaltose. *Tf.*

Export und Lagerhausgesellschaft (vorm. J. Ferd. Nagel) in Hamburg. Verfahren zur Herstellung von Zucker aus Stärkelösungen. D. R.-P. Nr. 86830 [3]). — Die bei der Verzuckerung der Stärke mittelst Säuren auftretende Braunfärbung und Zuckerzerstörung soll vermieden werden, wenn man die Masse während des Erhitzens durch Hindurchpressen von Luft unter einen höheren Druck (mindestens 3 Atmosphären) bringt, als der verwendeten Temperatur entspricht, und gleichzeitig in fortwährender wallender Bewegung hält. Es wird behauptet, dafs damit auch eine wesentliche Säureersparnifs erzielt werde, weil

[1]) Chem. Soc. J. 69, 125. — [2]) Zeitschr. anal. Chem. 35, 50—56. — [3]) Ref.: Biederm. Centr. 25, 643—644.

die Säure bei gleicher Temperatur unter dem hohen Drucke eine bedeutend energischere Wirkung äufsere. *Tf.*

O. Künnmann und A. Hilger. Zur Chemie des Honigs [1]). — Während man früher glaubte, dafs rechtsdrehender Honig mit Stärkezucker verfälscht sei, weifs man jetzt, dafs es auch rechtsdrehende Naturhonige giebt, indem der Bienenhonig wechselnde Mengen eines dextrinartigen Körpers [2]) enthält. Ueber Zusammensetzung und Eigenschaften, insbesondere auch Vergährbarkeit dieses Dextrins liegen widersprechende Angaben vor, welche die Verfasser zu klären suchten. In allen linksdrehenden Honigen sind die Dextrine nur in Spuren vorhanden, dagegen in rechtsdrehenden Waldhonigen, besonders Tannenhonigen, in gröfseren Mengen, welche zu der Rechtsdrehung in directem Verhältnifs stehen. Erstere geben leicht einen inactiven Gährungsrückstand, letztere meistens einen rechtsdrehenden; jedoch hängt dies von der angewandten Hefenart ab. Verfasser gingen bei ihren *Gährungsversuchen* von reinem Honigdextrin aus. 1 g Honigdextrin, 5,5 g Lävulose und 4,5 g Dextrose wurden mit einer filtrirten Abkochung aus 10 g Bierhefe vermischt und mit Wasser auf 100 ccm aufgefüllt. Diese Gährlösungen lieferten mit verschiedenen Bierhefen rechtsdrehende, mit Prefshefen inactive Rückstände. Um Spaltpilze auszuschliefsen, wurde aus einer Prefshefe eine Reincultur hergestellt, welche nach mikroskopischer Untersuchung nur noch Hefezellen enthielt. Diese Hefe gab nun mit obiger Gährungslösung ebenfalls einen rechtsdrehenden Rückstand. Zu vergleichbaren Resultaten kommt man nur dann, wenn man alles zur Gährung erforderliche Material sterilisirt, während der Gährung jede Infection abhält und mit gut controlirbaren Hefereinculturen arbeitet. Unter diesen Versuchsbedingungen erhielten die Verfasser folgende Resultate. *Weinhefen* verschiedener Herkunft vergohren nur einen kleinen Theil, im Mittel etwa 10 Proc., des Honigdextrins. *Bierhefen* zeigten zwar eine höhere Vergährungsenergie; das Honigdextrin wurde aber nur von der aus Afrika eingeführten Sorte Saccharomyces Pombe ziemlich vollständig (etwa 90 Proc.) vergohren, während bei den übrigen Stämmen der Vergährungsgrad zwischen 25 und 40 Proc. schwankte. Das *Honigdextrin* (d. h. die rechtsdrehenden Bestandtheile gewisser Honigsorten) wurde durch 7- bis 8 maliges Fällen mit Alkohol isolirt und der letzte Invertzuckerrest durch Dialyse entfernt.

---

[1]) Chem. Centr. 67, II, 476—478; Forsch. Ber. über Lebensm. u. Hyg. 3, 211—226. — [2]) Vgl. JB. f. 1885, S. 1980; f. 1889, S. 2158, 2753; f. 1890, S. 2295, 2557, 2558, 2774.

Nach dem Trocknen bildet es ein schneeweifses, fast geschmackloses, amorphes, in Wasser leicht lösliches Pulver mit einem Aschengehalt von 0,3 bis 0,5 Proc. Es reducirt die Fehling'sche Lösung beim Kochen und färbt sich nicht mit Jodlösung, wonach nur auf *Achroodextrin* zu schliefsen war. Durch fractionirte Fällung desselben mit 75 proc. Alkohol war kein Erythrodextrin nachzuweisen. Indessen ergab die Phenylhydrazinprobe die Beimengung eines Disaccharides. Die Trennung desselben von dem Dextrin geschah nach Lintner und Düll [1]) durch fractionirte Fällung mit wässerigem Alkohol. Als Endproduct wurde ein reines *Dextrin* vom Drehungsvermögen $[\alpha]_D = + 191^0$ und dem Reductionsvermögen Rm = 10, das der Maltose zu 100 angenommen, erhalten. Es ist identisch mit dem von Lintner [2]) isolirten diastatischen Achroodextrin und dem von Mittelmeier aus Bierwürze isolirten. Es liefs sich nicht krystallisirt erhalten und gab nach der Gefriermethode das Molekulargewicht 1926, entsprechend der Formel $(C_{12}H_{20}O_{10})_6 + H_2O$. Das *Disaccharid* in völlig reinem Zustande zu isoliren, ist nicht gelungen. Doch wurde ein Osazon daraus erhalten, dessen Schmelzpunkt und Drehungsvermögen denen des Maltosazons hinreichend nahe kommen, um das Disaccharid mit *Maltose* identificiren zu können. *O. H.*

E. Winterstein. Ueber das Oxim des salzsauren Glucosamins [3]). — Das Oxim wird erhalten, wenn eine möglichst concentrirte Lösung von 15 g salzsaurem Hydroxylamin mit einer solchen von 4,6 g Natrium in 80 ccm absolutem Alkohol versetzt, vom Chlornatrium filtrirt, mit 20 g salzsaurem Glucosamin über Nacht stehen gelassen, dann bei 40 bis 50° abgedampft wird. Nach dem Erkalten erstarrt das Ganze krystallinisch. Durch Umkrystallisiren aus 90 proc. Alkohol wurden 9 g nahezu aschenfreie, bei 166° schmelzende, kleine, radial angeordnete glänzende Nadeln der Zusammensetzung $C_6H_{15}O_5N_2Cl$ erhalten. Die Substanz liefert in wässeriger Lösung mit Silbernitrat Chlorsilber, reducirt ammoniakalische Silberlösung unter Spiegelbildung, erzeugt mit Nefsler'schem Reagens allmählich eine braune Fällung und löst frisch gefälltes Kupferoxydhydrat mit pfirsichblutrother Farbe. Beim Erwärmen mit concentrirter Natronlauge entsteht Natriumcyanid. Vgl. diesen JB., S. 176. *Tf.*

L. Hugounenq. Ueber die Reinigung von Phenylglucosazon [4]). — Man wäscht die Verbindung mit kaltem Wasser,

[1]) Ber. 26, 2543. — [2]) Ber. 28, 1589. — [3]) Ber. 29, 1392—1393. — [4]) J. Pharm. Chim. [6] 4, 447—448; Ref.: Chem. Centr. 68, I, 61.

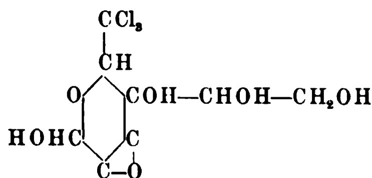
Alkohol, Aceton und krystallisirt erst aus Anisol, dann aus verdünntem Alkohol um. *Tr.*

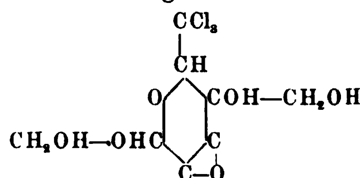
J. Meunier. Sur le dichloralglucose et sur le monochloralglucosane [1]). — Wenn man in einem Mörser 85 g Chloralhydrat mit 130 g 66 grädiger Schwefelsäure zerreibt, dann 100 g fein gepulverte Glucose zugiebt und weiter verreibt, so tritt zunächst eine braune Färbung auf, welche bald wieder verschwindet, indem unter Wärmeentwickelung Reaction eintritt und die Glucose sich auflöst, so dafs die ganze Masse homogen wird. Nach einigen Minuten giefst man in Wasser, wäscht den grauen Niederschlag aus und krystallisirt ihn aus kochendem Alkohol unter Zusatz von Thierkohle um. Er besteht aus drei verschiedenen Körpern, von denen der eine von kaltem Alkohol, der zweite durch Aether und der dritte erst von kochendem Alkohol aufgenommen wird; der erste ist die schon bekannte *Chloralose*, da sie in Wasser löslich ist, ist sie nur in geringer Menge in dem Product enthalten. Der zweite ist Dichloralglucose und der dritte Monochloralglucosan. — *Dichloralglucose*, $C_6H_{10}O_4(OC_2Cl_3)_2$, krystallisirt in weifsen, in Wasser unlöslichen Nadeln und löst sich in 300 Thln. Alkohol und 40 Thln. Aether bei 20°; sie schmilzt bei ungefähr 225°. Gegen Säuren ist sie beständig. — *Monochloralglucosan*, $C_6H_9O_4(OC_2Cl_3)$, bildet perlmutterglänzende Blättchen vom Schmelzpunkt 225°, ist unlöslich in Wasser und kaltem Alkohol und löst sich erst in etwa 1000 Thln. Aether. Es ist gleichfalls säurebeständig. Bei der Reduction der beiden Verbindungen mit Zink und kochendem Eisessig wird Chlorzink und eine die Fehling'sche Lösung reducirende Substanz gebildet. Vgl. auch diesen JB., S. 176. *Tf.*

Hanriot. Sur les chloraloses [2]). — Als Ergänzung zu den früher mitgetheilten Versuchen [3]) hat Verfasser Chloral und Bromal auf weitere Zucker einwirken lassen. — *β-Galactochloral*, $C_8H_{11}Cl_3O_6$, entsteht sehr leicht beim Erhitzen von Galactose und Chloral auf 100° bei Gegenwart von etwas Salzsäure. Die schwarze Reactionsmasse wird mit viel Wasser aufgenommen und mehrere Stunden im Wasserbade erhitzt. Beim Erkalten krystallisirt das β-Product, während die Mutterlaugen eine weit leichter lösliche, ebenfalls krystallisirbare Verbindung, vielleicht das α-Derivat, enthalten, welche nicht rein erhalten wurde. Das β-Product wird aus Wasser und aus kochendem Methylalkohol umkrystallisirt und bildet glänzende Blättchen vom Schmelzpunkt 202°. Es sublimirt auch unter

[1]) Compt. rend. 122, 142—144. — [2]) Daselbst, S. 1127—1129. — [3]) Daselbst 116, 63; 117, 734; 120, 153.

vermindertem Druck schlecht. Es ist in Wasser und Aether fast unlöslich, ziemlich löslich in heifsem Methylalkohol. Von Fehling'scher Lösung wird es nicht angegriffen. Orcinchlorhydrat erzeugt Rothfärbung. — Das *Tetraacetylderivat* entsteht beim Behandeln mit Acetylchlorid und Chlorzink als Krystallmasse vom Schmelzpunkt 125°. Es ist in Wasser und Aether unlöslich, leicht löslich in Alkohol und Chloroform. — *Tribenzoylgalactochloral* entsteht in alkalischer Lösung, krystallisirt in langen Nadeln, schmilzt bei 141°, löst sich in Alkohol, Methylalkohol und Benzin und ist in Aether schwer löslich. — Durch Oxydation mit Permanganat wird aus *Galactochloral* neben Kohlensäure eine *„Chloralsäure"*, $C_7H_7Cl_3O_6$, vom Schmelzpunkt 307°, gebildet, welche mit der aus *Arabinochloral* erhaltenen identisch ist. — Die Einwirkungsproducte von *Bromal* auf Zucker sind weniger beständig als die Chloralosen, es wurde nur das *Arabinobromal*, $C_7H_9Br_3O_5$, in kleinen Krystallen gewonnen, welche bei 210° schmelzen, in kochendem Alkohol etwas, in den übrigen gewöhnlichen Lösungsmitteln gar nicht löslich sind. Bei längerem Kochen der alkoholischen Lösung tritt Zersetzung ein. — *Lävulochloral*, $C_8H_{11}Cl_3O_6$, entsteht aus Lävulose, Chloral und etwas Salzsäure bei 80°. Ueberschüssiges Chloral wird im Vacuum mit Wasserdämpfen abdestillirt, hierauf die Lösung mit Aether mehrmals ausgeschüttelt, dann im Vacuum concentrirt und am besten mit einem fertigen Krystall zur Krystallisation angeregt. Das Lävulochloral wird aus heifsem Wasser umkrystallisirt, schmilzt bei 228°, löst sich ziemlich leicht in kaltem Wasser, sehr leicht in heifsem und in Alkohol, wenig in Aether. Sein Benzoylderivat ist amorph. — Der Verfasser schreibt dem Galactochloral und dem Lävulochloral folgende Formeln zu:





Vgl. auch diesen JB., S. 176. *Tf.*

A. Bau[1]) berichtete über die *Vergährbarkeit der Galactose*. Er fand, dafs die *d-Galactose* schwieriger vergohren wird als d-Glucose, dagegen ist noch nicht untersucht, ob sie leichter oder schwieriger in Gährung versetzt wird als d-Fructose. Dafs Oberhefe d-Galactose schwieriger vergährt als Unterhefe, ist auch

---

[1]) Deutsche Chemikerzeit. **11**, 447; Chemikerzeit. **20**, 268 (Rep.).

bisher noch nicht sicher erwiesen. Unter geeigneten Bedingungen wird die d-Galactose von *Saccharomyces cerevisiae*, und zwar sowohl von den obergährigen, wie den untergährigen Arten vom Saaz- und Frohbergtypus, ferner vom *Saccharomyces Logos*, *Saccharomyces Pastorianus I, II, III*, *Saccharomyces ellipsoideus I, II*. *Saccharomyces Marxianus*, Milchzuckerhefe und *Monilia candida* vollständig vergohren, ist dagegen unvergährbar für *Saccharomyces productivus*, *Membranae faciens*, *apiculatus* und *Schizosaccharomyces Pombe*. *Monilia candida* bewirkt in Galactoselösungen, ebenso wie in den meisten anderen Zuckerarten und diastatischen Dextrinen nur eine träge Gährung. *Wt.*

Tanret. Ueber β- und γ-Galactose [1]). — Fällt man eine concentrirte Lösung reiner Galactose, welche zur Umwandlung in β-Galactose erhitzt war, rasch mit Alkohol, so fällt letztere aus. Enthält die Galactose mindestens $^1/_{1000}$ Alkali- oder Erdalkaliphosphat und fällt man fractionirt, so läfst sich ein Präparat erhalten mit dem Drehungsvermögen $[\alpha_D] = + 53^0$. Diese „γ-Galactose" mit einem Drehungsvermögen = oder wahrscheinlich $< + 53^0$ wandelt sich in wässeriger Lösung schon bei gewöhnlicher Temperatur innerhalb zweier Stunden, also dreimal so rasch als α-Galactose, in β-Galactose vom Drehungsvermögen $+ 81{,}6$ um. *Tf.*

Subaschow. Arabinose- und Galactosebenzhydrazid [2]). — Arabinosebenzhydrazid wird erhalten, wenn man gleiche Theile *Arabinose* und *Benzhydrazid* mit 15 bis 20 Thln. 96 proc. Alkohol am Rückflufskühler erhitzt. Die Arabinose löst sich fast momentan auf; nach einer halben Stunde hat sich das Reactionsproduct vollkommen abgeschieden. Es hat die Zusammensetzung $C_{12}H_{16}N_2O_5$, bildet weifse, glänzende, dünne Plättchen, welche bei 184° unter Zersetzung schmelzen, in kaltem Wasser und in Alkohol fast nicht, in heifsem Wasser oder verdünntem Alkohol etwas besser löslich sind. Beim Kochen mit Wasser tritt theilweise Zersetzung ein. Die gleiche Verbindung entsteht bei ein- bis zweitägigem Stehen einer Lösung von 1 Thl. Arabinose und der berechneten Menge Benzhydrazid in 5 bis 6 Thln. Wasser. Sie kann zur raschen Darstellung reiner Arabinose, z. B. aus Kirschgummi, dienen. Die hydrolysirte, mit Thierkohle entfärbte Lösung wird im Vacuum fast zur Trockne verdampft, mit 4 bis 5 Thln. 75 proc. Alkohol aufgenommen und je 100 ccm des Filtrats mit 10 g Benzhydrazid eine Stunde am Rückflufskühler gekocht. Das

---

[1]) Bull. soc. chim. [3] 15, 5. — [2]) Zeitschr. Ver. Rüb.-Ind. 46, 270—273; Ref.: Chemikerzeit. 20, 151.

ausgefallene Hydrazid wird in 10 Thln. 50 proc. Alkohol gelöst und auf dem Wasserbade mit $^1/_2$ Thl. Benzaldehyd unter Umrühren gekocht. Nach dem Erkalten wird abgesaugt, das Filtrat mit Aether vom Benzaldehyd befreit und zum Syrup eingeengt, welcher nach dem Erkalten vollkommen erstarrt und beim einmaligen Umkrystallisiren aus Wasser reine Arabinose liefert. — *Galactosebenzhydrazid*, $C_{13}H_{18}N_2O_6$, entsteht beim Kochen der berechneten Mengen *Galactose* und *Benzhydrazid* in alkoholischer Lösung, scheidet sich aber erst nach zweistündigem Kochen und Einengen auf $^1/_3$ bis $^1/_4$ des Volumens völlig aus. Es bildet lange, weifse, rechteckige Plättchen, welche bei 178° unter Bräunung schmelzen; es löst sich kaum in kaltem Wasser oder kaltem, 96 proc. Alkohol, leichter in heifsem Alkohol und Wasser. Beim Kochen mit Wasser wird es theilweise zersetzt. — Die Eigenschaften der Benzhydrazide lassen sich zu einer *Befreiung der Arabinose von beigemengter Galactose* verwerthen. Der Verfasser erhitzt z. B. 200 g Gummi arabicum mit 400 g 6 proc. Salzsäure sechs Stunden im Dampfbade, neutralisirt mit Bleicarbonat, entfärbt, dickt zum Syrup ein, versetzt 75 ccm desselben mit 10 g Benzhydrazid und 75 ccm Wasser, läfst einen Tag stehen, wäscht das ausgefallene Arabinosebenzhydrazid mit Wasser und Alkohol, kocht es 15 bis 20 Minuten mit 96 proc. Alkohol aus und wäscht nochmals mit Alkohol. Es liefert dann keine Schleimsäure mehr. *Tf.*

W. Alberda van Eckenstein. Sur la mannose cristallisée [1]. Siehe diesen JB., S. 177. *Mr.*

Emil Fischer und Leo Beensch. Ueber die beiden optisch activen Methylmannoside [2]. Siehe diesen JB., S. 177. *Mr.*

C. A. Lobry de Bruyn et F. H. van Leent. Dérivés ammoniacaux de la mannose, de la sorbose et de la galactose [3]. — Die Abhandlung bildet die Fortsetzung einer im vorigen Jahre unter gleichem Titel erschienenen [4]. *Mannose und Ammoniak.* Wird reiner Mannosesyrup in methylalkoholischem Ammoniak gelöst und nach mehrwöchentlichem Stehen etwas reiner Aether zugefügt, so fällt eine amorphe, allmählich krystallinisch werdende Masse aus. Ebenso tritt Krystallisation ein, wenn man die methylalkoholische Lösung unter Zusatz eines Krystalles im Exsiccator verdunsten läfst. Das Product ist ein weifses Krystallpulver, welches bei 158° unter Zersetzung und Braunfärbung schmilzt. Es ist entstanden aus 2 Mol. Zucker und 1 Mol. Ammoniak unter

---

[1]) Rec. trav. chim. Pays-Bas **15**, 221—225. — [2]) Ber. **29**, 2927—2931. — [3]) Rec. trav. chim. Pay-Bas **15**, 81—83. — [4]) Daselbst **14**, 134.

Austritt von 1 Mol. Wasser und hat die Zusammensetzung $C_{12}H_{23}O_{10}N$. In 6 proc. Lösung fand sich $[\alpha]_D = - 28,3$, beim Kochen mit zehntelnormaler Säure wird Mannose rückgebildet, was durch Bestimmung des Drehvermögens der Lösung constatirt wurde. — *Sorbose und Ammoniak.* Sorbose löst sich erst in etwa 100 Thln. methylalkoholischem Ammoniak. Wird nach mehrwöchentlichem Stehen Aether zugefügt, so fallen kleine kugelige Krystallagregate, welche, mit Methylalkohol gewaschen und in einer ammoniakhaltigen Atmosphäre getrocknet, einen Stickstoffgehalt von 6,6 Proc. Stickstoff zeigten. Für $C_6H_{13}NO_4$ berechnet sich 7,8 Proc. Verfasser glauben jedoch, dafs dem Körper in der That diese normale Osaminformel zukomme, da derselbe sehr unbeständig ist und fortwährend Ammoniak verliert. — *Galactosamin.* Dieser l. c. beschriebene Körper verliert beim Kochen mit absolutem Methylalkohol 1 Mol. Ammoniak und geht in einen Körper $C_{12}H_{23}O_{10}N$ über, welcher durch vorsichtigen Zusatz von Aether als hygroskopische Krystallmasse gefällt werden kann. Er ist isomer mit dem aus Mannose und Ammoniak erhaltenen Product. Die specifische Drehung einer durch Kochen von $2^1/_2$ g Galactosamin mit 50 ccm Methylalkohol gewonnenen Lösung ergab sich ungefähr zu $[\alpha]_D = + 22^0$. Versuche, Salze des Körpers darzustellen, mifslangen, er wird von Säuren augenscheinlich analog den Osaminen zersetzt. Vgl. auch diesen JB., S. 169. *Tf.*

G. Bertrand. Préparation biochimique du sorbose [1]). — Die Sorbose wurde von Pelouze [2]) in einem Vogelbeersaft aufgefunden, welcher mehr denn ein Jahr sich selbst überlassen gewesen war. Später ist es nur wenigen Chemikern gelungen, auf diese Weise Sorbose zu gewinnen, so Delffs [3]), Vincent [4]) und Freund [5]). Das deutet darauf, dafs die Sorbose in dem Vogelbeersaft nicht von vornherein enthalten ist, in der That konnte auch mit Phenylhydrazin in dem Beersaft von *Sorbus aucuparia intermedia* und *latifolia* keine Sorbose nachgewiesen werden. Ebensowenig gelingt dies, nachdem durch die in dem sich selbst überlassenen Safte bald beginnende alkoholische Gährung sämmtlicher Traubenzucker des Saftes vergohren ist, trotzdem bekanntermafsen die Sorbose von Hefe nicht angegriffen wird. Wenn die alkoholische Gährung vorüber ist, ergreift *Saccharomyces vini* Besitz von der Flüssigkeitsoberfläche, und meist erscheinen auch verschiedene andere

---

[1]) Compt. rend. 122, 900—903; Bull. soc. chim. 15, 627—631. — [2]) Ann. chim. phys. [3] 35, 222. — [3]) JB. f. 1871, S. 799. — [4]) JB. f. 1880, S. 1025. — [5]) JB. f. 1890, S. 2186.

Pilze, hauptsächlich *Penicillium glaucum*. Aber auch sie liefern keine Sorbose. Mitunter aber besuchen die Flüssigkeit kleine röthliche Fliegen (*Drosophila funebris Fabricus*, *D. cellaris Maquart*), um dort ihre Eier zu legen, und dann ändert die an der Oberfläche schwimmende Haut bald vollkommen ihr Aussehen, sie wird gelatinös und consistent und es treten eine Menge Larven auf, welche sich rasch weiter entwickeln. In der kalten Jahreszeit verschwinden die Larven und die gelatinöse Haut entwickelt sich allein weiter. Endlich nach mehreren Wochen bis Monaten, je nach der Concentration des Saftes, verliert die Haut ihre Durchsichtigkeit, trocknet ein und nimmt eine grünliche Färbung an. Die darunter befindliche Flüssigkeit enthält jetzt reichliche Mengen *Sorbose*. Diese wird durch Oxydation des in dem Saft enthaltenen Sorbits gebildet durch die Wirkung von Bacterien, welche neben einer gelatinösen Bindesubstanz die auf dem Saft gewachsene Haut zusammensetzen. Die Bacterien haben eine Länge von 2 bis 3 μ und sind ungefähr $^1/_2\,\mu$ breit. Sie werden dem Pflanzensaft eben durch jene kleinen Fliegen zugetragen und entwickeln sich in gleicher Weise auf einer Mischung von Essig und Wein. Verfasser hält sie für identisch oder wenigstens sehr nahe verwandt mit *Bacterium xylinum* von Brown. Aus diesen Beobachtungen ergiebt sich folgende Vorschrift zur Gewinnung von Sorbose. Man verschafft sich zunächst eine Cultur der brauchbaren Bacterien dadurch, dafs man an verschiedenen Stellen geeignete Flüssigkeiten, z. B. eine Mischung von 1 Thl. Essig, 1 Thl. Rothwein und 2 Thln. Wasser stehen läfst und impft sie dann in eine Sorbit enthaltende Nährflüssigkeit. Eine solche kann man künstlich bereiten, indem man eine einprocentige Peptonlösung mit der nöthigen Menge Nährsalz, oder aber eine Abkochung von Hefe mit einigen Procenten Sorbit versetzt. Man kann auch irgend einen Fruchtsaft (Verfasser hat mit Kirschen und verschiedenen Ebereschenarten gearbeitet) verwenden, läfst aber dann vor dem Impfen die alkoholische Gährung verlaufen und filtrirt. In jedem Falle wird die Flüssigkeit in Schichten von höchstens einigen Centimetern Dicke bei 25° gehalten. Wenn ihr Reductionsvermögen auf Fehling'sche Lösung nicht mehr zunimmt, reinigt man mit Bleiessig. Bei Verwendung künstlicher Nährflüssigkeit liefert die Lösung beim Einengen direct einen krystallisirenden Syrup. Bei Verwendung von Fruchtsaft mufs man gewisse, die Krystallisation hindernde Verunreinigungen durch Aufnehmen mit Alkohol und Fällen mit Schwefelsäure entfernen. Aus dem Filtrat wird der Alkohol abdestillirt. Vgl. auch diesen JB., S. 177. *Tf.*

Di- und Polysaccharosen.

C. J. Lintner. Ueber die Einwirkung von Alkalilauge auf die Phenylosazone von Di- und Polysacchariden [1]. — Beim Kochen heifs gesättigter, wässeriger Lösungen der Phenylosazone der Maltose, Galactose, Melibiose und eines Achroodextrins mit beliebigen Mengen von Natron- oder Kalilauge scheiden sich nach kurzer Zeit Kryställchen von Glyoxalosazon, $C_{14}H_{14}N_4$, ab, die sich zu Flocken vereinigen. Glucosazon wurde von Natronlauge nicht angegriffen. Das Glyoxalosazon krystallisirt in blafsgelben, atlasglänzenden Blättchen oder tiefgelben Prismen von anscheinend verschiedenem Schmelzpunkt; auch sind die Blättchen etwas schwerer löslich in Alkohol als die Nädelchen, so dafs man sie frei von diesen bekommen kann. Schmilzt man die Blättchen, so erstarrt nach dem Erkalten die rothgelbe Flüssigkeit zu einer fast nur aus den gelben Nadeln bestehenden Masse, die jedoch beim Umkrystallisiren zum Theil in die andere Form übergeht. Beide Formen geben das gleiche gelbrothe Chlorhydrat (Pickel), lösen sich in concentrirter Schwefelsäure mit grüner Farbe und geben in ätherischer Lösung mit Bromdampf oder einer ätherischen Bromlösung das Bromhydrat eines Bromids in Form eines dunkelrothen Pulvers. Vgl. auch diesen JB., S. 179. *Rh.*

Emil Fischer und Wilhelm Niebel. Ueber das Verhalten der Polysaccharide gegen einige thierische Secrete und Organe [2]. — Die bei den neueren Untersuchungen über die Wirkung der Enzyme des Pflanzenreiches oder der Mikroorganismen, insbesondere der Hefearten auf die Polysaccharide gesammelten Erfahrungen über die grofse chemische Verschiedenheit nahe verwandter Mikroben führte zu der Vermuthung, dafs ähnliche Unterschiede vielleicht auch bei den höheren Thierspecies bestehen und deshalb haben die Verfasser eine vergleichende Untersuchung über die Wirkung der wichtigsten Secrete von Säugethieren, Vögeln, Fischen und Amphibien auf eine gröfsere Zahl von Polysacchariden, insbesondere *Stärke*, *Glycogen*, *Maltose*, *Rohrzucker*, *Milchzucker*, *Trehalose*, *Melitose*, ferner auf *Amygdalin* und *vier künstliche Glucoside* angestellt. Die Resultate sind in einer Tabelle zusammengestellt. Es wurde in der Regel mit klar filtrirten Lösungen bezw. Infusen gearbeitet und die Thätigkeit lebender Zellen durch Zusatz anästhesirender Mittel, Toluol oder in wenigen Fällen Fluor-

[1] Chemikerzeit. 20, 763. — [2] Berl. Akad. Ber. 1896, S. 71—82

natrium, aufgehoben. Am häufigsten kam das Blutserum zur Verwendung; es wurde, wenn möglich, vom Blutkuchen abgegossen, mit 5 Proc. Kohlenhydrat versetzt und unter Zusatz von 1 Proc. Toluol oder Thymol 24 Stunden im Brutofen aufbewahrt. Die löslichen Kohlenhydrate wurden fest, aber fein gepulvert zugegeben und durch Schütteln gelöst. Stärke kam als 2 proc. Kleister zur Verwendung. — Behufs Nachweis der Monosaccharide nach beendeter 24 stündiger Einwirkung wurden zunächst die Eiweißstoffe durch Zusatz von einem bis zwei Tropfen 50 proc. Essigsäure und kurzes Aufkochen ausgefällt (beim Blut der Fische und der Ratte muſs man zur Ausfällung des Eiweiſs zuerst einen Tropfen starker Natronlauge und dann erst die Essigsäure zusetzen). War das angewandte Polysaccharid oder Glucosid ohne Wirkung auf Fehling'sche Lösung, so wurde das Monosaccharat direct mit dieser titrirt. Bei Maltose und Milchzucker wurde die Phenylhydrazinprobe gemacht. — Von den gewonnenen Resultaten sei hervorgehoben, daſs *Stärke*, *Glycogen* und *Maltose* von den Secreten der verschiedenen Thiere ganz gleichmäſsig angegriffen werden, wie das auch alle früher ausgeführten Versuche ergeben hatten. Die Hydrolyse der Stärke und des Glycogens geht in allen Fällen wenigstens theilweise bis zum Traubenzucker. *Milchzucker* war bisher nicht ausführlich mit den thierischen Flüssigkeiten geprüft. Die Angaben bezüglich der Wirkung des Dünndarms auf denselben lauteten verschieden [1]). Die Verfasser fanden, daſs der Dünndarm des Rindes und Pferdes jeden Alters unverkennbare Spaltung des Milchzuckers hervorruft, bei jungen Thieren aber in viel höherem Maſse als bei alten. Bei den übrigen untersuchten Secreten war keine Hydrolyse des Milchzuckers wahrzunehmen. — Die Versuche mit *Rohrzucker* ergaben Resultate, welche mit denen von Cl. Bernard [2]) und anderen im Wesentlichen übereinstimmen, während aber beim Menschen, Hund und Kaninchen der Rohrzucker von den Secreten des Dünndarms sehr stark hydrolysirt wird, wurde beim Zwölffingerdarm des Rindes keine Spaltung beobachtet. Das Gleiche hatte V. Paschutin [3]) für den Dünndarm von Schaf und Kalb gefunden. — Die *Trehalose* ergab ein merkwürdiges Resultat gegenüber dem Blutserum der Fische im Gegensatze zu allen untersuchten Warmblütern. Das Fischblut ist allein geeignet, Trehalose zu spalten, und zwar machen sich

[1]) Vgl. Voit, Zeitschr. f. Biol. **28**, 282; W. Pantz und J. Vogel, daselbst, **32**, 304; Röhmann und Lappe, Ber. **28**, 2506. — [2]) Vgl. Vorlesungen ü. d. Diabetes, deutsch v. C. Posner. Ferner Miura, Zeitschr. f. Biologie 1895, S. 266. — [3]) Maly's Jahresber. Thierch. 1871.

bei den einzelnen Fischarten beträchtliche Unterschiede bemerkbar. Die stärkste Wirkung zeigt das Serum der Karpfen, es folgen Brasse, Barsch und Hecht. Beim Aal war das Resultat zweifelhaft, bei Schleie und Zander negativ. — *Melitose* wird vom Dünndarm nicht gespalten; da nun das Invertin der Hefe die Melitose ebenso leicht spaltet, wie den Rohrzucker, so ist damit nachgewiesen, dafs das den Rohrzucker spaltende Enzym des Dünndarms mit dem Invertin der Hefe nicht identisch ist. — Die *künstlichen Glucoside* wurden durch die thierischen Enzyme im Allgemeinen nicht gespalten. So z. B. das α-Methylglucosid, welches von einem Hefeauszug leicht gespalten wird. Somit ist entweder die *Maltase* der Hefe von der Maltase der thierischen Organe verschieden, oder aber die Hefe enthält aufser der Maltase und dem Invertin noch ein besonderes Enzym für das α-Methylglucosid. Verfasser halten das erstere für wahrscheinlicher. — Für das *β-Methylglucosid* wurde eine unverkennbare Spaltung durch das Infus des Pferdedünndarms constatirt. — Das *Amygdalin* wurde durch die Infuse des Dünndarms der Wiederkäuer (Rind und Schaf) nicht gespalten, wohl aber vom Pferde und Kaninchendarm. Als Spaltungsproducte wurden Bittermandelöl, Blausäure und Zucker nachgewiesen. *Tf.*

H. C. Prinsen Geerlings[1]). Die Zuckerarten des Zuckerrohrs. — Winter[2]) hat im reifen Zuckerrohr, wie auch in den Blättern des reifen Rohres nur *Saccharose* und *Glucose* gefunden, Wiley[3]) aber fand im Rohre von Louisiana auch *Lävulose*. Verfasser errechnet nun aus den Resultaten der Untersuchung des Reductionsvermögens und der optischen Eigenschaften des Saftes vor und nach der Inversion, dafs im unreifen Rohre, resp. in seinen Blättern das Verhältnifs der Mengen *Lävulose, Glucose* und *Saccharose* 1 : 2 : 4 sei. Die Lävulose wurde durch die Purpurfarbe erkannt, welche der mit ammoniakalischem Bleiessig entstehende Niederschlag allmählich annimmt. Des Weiteren wurden a) ungefärbte obere Theile des sechs Monate alten, sowie b) ungefärbte obere Theile, und ferner c) gefärbte untere Theile des neun Monate alten Rohres untersucht und dabei die Lävulose als Kalkverbindung isolirt. Das Verhältnifs zwischen Lävulose, Dextrose und Saccharose fand sich bei a) zu 1 : 1 : 1, bei b) zu 1 : 2 : 3 und bei c) zu 1 : 3 : 82,5. Die Lävulose verschwindet also beim Reifen des Zuckerrohres mehr und mehr. *Tf.*

---

[1]) Chemikerzeit. 20, 721. — [2]) JB. f. 1888, S. 2369. — [3]) Sugar Cane 21, 484.

Went. Chemisch-physiologische Untersuchungen über das Zuckerrohr [1]). — Als erstes Assimilationsproduct der Zuckerrohrblätter betrachtet der Verfasser auf Grund seiner Versuche den *Rohrzucker*, aus dem *Glycose* und *Lävulose* vermuthlich erst durch Inversion entstehen. *Maltose* konnte nicht nachgewiesen werden. Im Blattsaft sind Rohrzucker, Glucose und Fructose im Verhältnifs 4 : 2 : 1 vorhanden. Dafs Winter die Fructose übersah, wird darauf zurückgeführt, dafs er nicht alle Theile der Blätter in ihren verschiedenen Wachsthumsperioden untersuchte [2]). Den Transport in den Stengeln macht der Zucker nach Ansicht des Verfassers als Invertzucker durch, nachdem er zuvor als Stärke, insbesondere rings um die Gefäfsbündel, abgelagert wurde. Die übrigen Resultate dieser Arbeit sind von so ausgesprochen pflanzenphysiologischem Interesse, dafs sie hier nicht angeführt werden können. *Tf.*

P. Xhonneux. Die Wirkung der Essigsäure auf Zuckerlösungen [3]). — Verfasser findet, dafs eine Zuckerlösung, welche 1 Proc. Essigsäure enthält, sich ziemlich lange conserviren läfst, noch länger bei Bleiessigzusatz. Beim Zusatz von mehr Essigsäure bilden sich bei längerem Stehen weifsliche Flocken und es findet Inversion statt. *Tf.*

Karl Stiepel. Die Inversion von Zuckerlösungen mittelst schwefliger Säure. 1. Thl. — Einwirkung der schwefligen Säure auf reine Zuckerlösungen [4]). Eine 10- und 50proc. Zuckerlösung wurde bei 30 bis 80° mit Intervallen von 5 zu 5° der Einwirkung von schwefliger Säure ausgesetzt und die dabei stattfindende Hydrolyse nach Verlauf von 5, 10, 15, 30, 60, 180 und 240 Minuten bestimmt. Die Resultate sind in Tabellen und auch graphisch dargestellt und ergeben das Resultat, dafs die Inversion reiner Zuckerlösungen durch schweflige Säure gerade so wie durch andere Säuren nach dem Guldberg-Waage'schen Gesetze verläuft. *Tf.*

K. Stiepel. Inversion von Zuckerlösungen durch schweflige Säure [5]). 2. Theil. — Die Inversionsconstante wurde berechnet 1. für eine Lösung von 10 g Zucker nebst 0,1871 g Schwefeldioxyd mit Wasser auf 100 g gebracht bei 30° zu $C = 0{,}001326$, bei 35°

[1]) Deutsche Zuckerind. **21**, 1760; Ref.: Chemikerzeit. **20**, 244. — [2]) Vgl. das vorhergehende Referat. — [3]) Zeitschr. Ver. Rüb.-Ind. **46**, 469—471; Ref.: Chem. Centr. **67**, II, 326. — [4]) Zeitschr. Ver. Rüb.-Ind. **46**, 654—669; Ref.: Chem. Centr. **67**, II, 890. — [5]) Zeitschr. Ver. Rüb.-Ind. **46**, 746; Ref.: Chemikerzeit. **20**, 281.

zu $C = 0{,}002507$, 2. für 10 g Zucker mit 0,5613 g Schwefeldioxyd mit Wasser auf 100 g gebracht bei 30° zu $C = 0{,}001041$. Nach der Ostwald'schen Bezeichnungsweise findet sich bei 25° $C = 6{,}63$ und wenn für Salzsäure $C = 100$ gesetzt wird, $C = 15{,}16$. — Das Inversionsgesetz bleibt im Grofsen und Ganzen auch in unreinen Lösungen gültig. Abweichungen werden hervorgerufen, namentlich bei höherer Temperatur, durch frei gemachte, organische, nicht flüchtige Säuren und durch die Gegenwart von Salzen. Chlorkalium erhöht die Inversionsconstante stark, Kaliumsulfit nur wenig, durch Kaliumacetat, -tartrat und -citrat wird dieselbe stark herabgedrückt. Vgl. auch diesen JB., S. 174. *Tf.*

E. Besemfelder. Inversion von Saccharose und Raffinose. D. R.-P. Nr. 83026[1]. — Die Hydrolyse wird wie durch Säuren so auch durch sauer reagirende Metallsalze der Gruppe der Sesquioxyde, insbesondere Aluminiumsulfat oder Eisensulfat, bewirkt. Die Salze können nach beendigter Inversion durch Ausfällen mittelst Erdalkalialuminaten oder ähnlicher Verbindungen der Sesquioxyde mit Erdalkalien wieder entfernt werden. Bei Verwendung von Thonerdesulfat und Baryumaluminat verläuft die letztere Reaction während des Einengens der Lösung im Vacuum bei 100° nach folgender Gleichung: $2\,Al_2(SO_4)_3 + 3\,Ba_2Al_2O_5 + 15\,H_2O = 6\,BaSO_4 + 10\,Al(OH)_3$. Der entstehende Niederschlag reifst natürlich reichliche Mengen von Verunreinigungen mit sich nieder. *Tf.*

J. H. Long. On the inversion of sugar by salts[2]. — Verfasser untersuchte die invertirende Wirkung einer Reihe von Schwermetallsalzen auf Rohrzucker in concentrirter Lösung, am eingehendsten die Wirkung des *Ferrojodids.* Wurde eine Lösung von 63 g Zucker und 13,4 g Jodid in 100 ccm, welche bei 20° $[\alpha_D] = 81{,}15°$ zeigte, vier Tage im Dunkeln stehen gelassen, so war keine Aenderung des Rotationsvermögens zu constatiren. Bei etwa viermonatlichem Stehen unter Luftabschlufs im Dunkeln fand sich $[\alpha_D] = 63{,}17°$, eine ebenso lange im zerstreuten Lichte gestandene Probe zeigte $[\alpha_D] = 53{,}12°$. Nach 10 monatlichem Stehen im zerstreuten Lichte und bei Laboratoriumstemperatur fand sich sämmtlicher Zucker invertirt. Bei Luftzutritt verlief die Inversion rascher, als ohne solchen. Wurde die Lösung auf 100° gebracht, so war die Inversion schon nach 90 Minuten vollendet. Diese rapide Beschleunigung der Inversion tritt erst oberhalb 60° auf. — Die Inversion ist sowohl in der Wärme als

[1]) Ref.: Dingl. pol. J. **299**, 163. — [2]) Amer. Chem. Soc. J. **18**, 120—130.

bei langem Stehen im Lichte von einer deutlichen Entfärbung der Flüssigkeit begleitet. Wird eine Ferrojodidlösung der Luft ausgesetzt, oder unter Luftabschlufs im Dunkeln gehalten, so färbt sie sich, indem Jod frei wird. Wird eine solche gefärbte Lösung unter Luftabschlufs dem Lichte ausgesetzt, so entfärbt sie sich vollständig. — Genauere Versuche über den zeitlichen Verlauf der Inversion durch Ferrojodid wurden gemacht mit einer Lösung von 50 g Rohrzucker und 10 g Jodid in 100 ccm bei 87,5°. Die specifische Rotation derselben betrug ursprünglich 64,82°, während dem Zuckergehalt 66,5° entspricht. Verfasser macht darauf aufmerksam, dafs dieses Minus für alle untersuchten Salze nahezu gleich bleibt und nicht einer Inversion zuzuschreiben sein dürfte. Die Werthe für die nach der Formel

$$K = \frac{1}{t} \log \frac{A}{A - x}$$

berechneten Inversionsconstanten stimmen genügend überein, wenn man die hohe Concentration der Lösung in Rücksicht zieht. — Das Verhalten der übrigen Salze wurde durch Erhitzen einer Lösung von 50 g Zucker und den nachgenannten Mengen Salz in 100 ccm in einem mit Capillare versehenen Gefäfse, also unter gewöhnlichem Druck und unter Vermeidung von Verdampfung, untersucht, indem vor und nach dem Erhitzen die Rotation im 100 mm-Rohre bei 20° bestimmt wurde. 1. *Ferrochlorid*, 4,1 g, die Drehung sank durch einstündiges Erhitzen auf 100° von + 32,75° auf — 6,42°. — 2. *Ferrobromid*, 10 g, ebenso von 32,25° auf — 10,26°. — 3. *Ferrosulfat*, 10 g krystallisirtes Salz, ebenso von ca. 33° auf + 18,2°. — 4. *Ferroammonsulfat*, 10 g krystallisirtes Salz, die Drehung sank durch fünfstündiges Erhitzen auf 71,5° von 33,08° auf + 27,20°. — 5. *Manganochlorid*, 10 g $MnCl_2$, $4 H_2O$, ebenso von 32,88° auf 28,16°. — 6. *Manganosulfat*, 10 g $MnSO_4, 4 H_2O$, nach einstündigem Erhitzen auf 100° war die Drehung von 33,16° auf etwa + 7° gefallen. Die resultirende Lösung war etwas trübe. — 7. *Zinksulfat*, 10 g, bei 45 Minuten langem Erhitzen von 32,98° auf + 18,42°. — 8. *Kaliumaluminiumalaun*, 5 g, die Drehung sank bei einstündigem Erhitzen auf 100° von 33° auf — 9,99°. — 9. *Bleinitrat*, 10 g, ebenso von 33,13° auf — 9,65°. — 10. *Bleichlorid*, ca. 2 g, die warm bereitete Lösung zeigte direct die Drehung 23,52°, nach einstündigem Erhitzen auf 100° — 7,53°. — 11. *Cadmiumchlorid*, 8 g, die Drehung sank beim Erhitzen auf 100° von 32,91° auf — 9,50°. — 12. *Mercurichlorid*, 5 g, beim einstündigen Erhitzen auf 100° setzte sich ein feiner

weifser Niederschlag ab, die klare Lösung zeigte die Drehung — 10,80°, während die ursprüngliche Drehung + 33,22° betrug. — Die invertirende Wirkung der untersuchten Salze wird auf eine Hydrolyse derselben zurückgeführt. Vgl. auch diesen JB., S. 172. *Tf.*

J. Weisberg. Sur l'origine de la silice dans les incrustations et dépôts des sucreries de betteraves. La solubilité du silicate de chaux et de la silice dans les liquides sucrés[1]). — Es wurde die Löslichkeit eines durch Fällung aus Chlorcalcium und Natriumsilicat gewonnenen und sorgfältig gewaschenen und an der Luft getrockneten *Calciumsilicats* in Wasser, in 10 proc. und in 30 proc. Zuckerlösung bestimmt, indem zunächst die Flüssigkeiten vier Stunden mit überschüssigem Silicat geschüttelt und dann filtrirt wurden. Es enthielten 100 ccm a) der wässerigen Lösung 0,0095 g $CaSiO_3$, b) der 10 proc. Zuckerlösung 0,0135 g $CaSiO_3$, c) der 20 proc. 0,0157 g $CaSiO_3$. In der kochend heifs bereiteten Lösung fanden sich auf 100 ccm bei b) 0,0195 g $CaSiO_3$ und bei c) 0,0249 g $CaSiO_3$. Es ist also sicher das Calciumsilicat in Zuckerlösungen bei höherer Temperatur leichter löslich, als bei niederer, und bei gleicher Temperatur leichter als in reinem Wasser. Wurde in die kochende Mischung von trockenem Calciumsilicat und 10 proc. Zuckerlösung Kohlensäure eingeleitet, so entsprach der Kalkgehalt von 100 ccm Lösung 0,0365 g $CaSiO_3$, wurde in derselben Weise mit geglühtem Silicat verfahren, so fanden sich 0,0385 g $CaSiO_3$. Verfasser nimmt an, dafs die Kohlensäure das Calciumsilicat theilweise zersetzt, dafs aber sowohl der Kalk (als Carbonat oder Bicarbonat) als die Kieselsäure in Lösung gehen. — Wurde eine 10 proc. Zuckerlösung mit überschüssiger, an der Luft getrockneter Kieselsäure geschüttelt und gekocht, so enthielten 100 ccm 0,0268 g SiO_2. Derselbe Versuch mit geglühter Kieselsäure ergab 0,0188 g SiO_2. *Tf.*

H. Pellet. Ueber die Löslichkeit des Kalkes in einer 10 procentigen Zuckerlösung[2]). — Die Löslichkeit des Kalkes in Zuckerlösungen bestimmter Concentration nimmt mit steigender Temperatur bis etwa 70° zu und bleibt bei weiterer Steigerung ungefähr constant. Für 10 proc. Lösung fand sich für 100 ccm 23 bis 25° 0,8 bis 0,85 g; 40° 0,5 g; 60° 0,4 g; 75° 0,35 g. Eine filtrirte, bei niedriger Temperatur gesättigte Lösung scheidet jedoch beim Erwärmen nichts ab. Wird die Mischung von überschüssigem

[1]) Bull. soc. chim. [3] 15, 1097—1100. — [2]) Bulletin de l'Ass. d. Chimistes 1896, S. 700; Ref.: Biederm. Centr. 25, 499—500.

Kalk und Zuckerlösung erwärmt, so scheidet sich nicht ein Saccharat, sondern nur Kalk ab. *Tf.*

J. Weisberg. Sur la solubitité du sulfite de chaux dans l'eau pure et dans des liquides sucrés[1]). — Das Calciumsulfit wurde durch Sättigen von Kalkmilch mit schwefliger Säure, Waschen und Trocknen zwischen Papier bereitet. Trotz aller Vorsicht war es etwas sulfathaltig. Der Gehalt der Lösungen an Sulfit wurde durch Titration mit Jod bestimmt. Es fand sich, dafs das *Calciumsulfit* in Wasser sehr viel weniger löslich ist, als bisher angenommen wurde. 100 ccm der bei gewöhnlicher Temperatur bereiteten Lösung enthielten 0,043 g $CaSO_3$. In Zuckerlösungen ist das Salz etwas mehr löslich, doch ist ein Unterschied zwischen einer 10- und einer 30 proc. Zuckerlösung nicht zu constatiren. 100 ccm enthielten 0,0825 resp. 0,0800 g $CaSO_3$. Die Lösungen verlieren beim Stehen und weit rascher beim Kochen Sulfit, indem dasselbe in Sulfat übergeht. Einem solchen Gehalt an Sulfat ist es wohl auch zuzuschreiben, dafs Battsit[2]) weit höhere Werthe für die Löslichkeit des Calciumsulfits gefunden hatte. Vgl. auch diesen JB., S. 181. *Tf.*

Hans Rudolf Langen. Verfahren zur Entzuckerung von Melasse mit Hülfe von Baryumhydroxydsulfid unter Wiedergewinnung desselben aus den entstandenen Nebenproducten[3]). — Statt mit Barythydrat, welches aus dem Carbonat nur schwierig zu regeneriren ist, wird der Zucker mit Baryumsulfhydrat („Baryumhydroxydsulfid") als Baryumsaccharat gefällt. Der in der Mutterlauge als Schwefelwasserstoff und überschüssiges Sulfhydrat enthaltene Schwefel wird zu Schwefeldioxyd oxydirt und mit letzterem das Baryumsaccharat zersetzt. Aus dem hierbei gebildeten Baryumsulfit wird durch Glühen mit Kohle etc. Baryumsulfhydrat regenerirt. *Tf.*

Alfred Wohl. Sur l'épuration et le dessucrage des solutions de saccharose[4]). — Bleioxyd wirkt auf Zuckerlösungen unter Bildung eines schwer löslichen Saccharates ein, und zwar je nach seiner Bereitungsart mit sehr verschiedener Leichtigkeit. Das *rothe Bleioxyd*, also etwa die rothe Bleiglätte des Handels, wirkt in gepulvertem Zustande nur sehr langsam, am besten bei 80 bis 90°. Weit rascher und vollkommener wirkt das *gelbe Bleioxyd*, welches man aus der Bleiglätte durch kurzes Erhitzen auf etwa

[1]) Bull. soc. chim. [3] 15, 1247—1250. — [2]) Bull. de l'Ass. d. chim. de sucrerie et de distillerie 8, 227. — [3]) Oesterr.-ungar. Zeitschr. f. Zuckerind. u. Landw. 25, 455; Ref.: Biederm. Centr. 25, 764—766. — [4]) Monit. scientif. [4] 10, 766—775.

600° und rasches Abkühlen erhält und welches eine weiche, poröse, schwefelgelbe Masse bildet. Dieselbe geht beim Zerreiben im trockenen Zustande zum Theil in rothes Oxyd über, kann aber in feuchtem Zustande ohne Gefahr zerrieben werden. Dieses gelbe Bleioxyd fällt schon bei gewöhnlicher Temperatur Rohrzucker aus seiner Lösung. In der Praxis arbeitet man mit einem Gemisch von rothem und gelbem Oxyd und daher ist Erwärmen auf 80 bis 90° und Verwendung einer concentrirten (50 proc.) Zuckerlösung nothwendig. *Tf.*

G. Kafsner. Neuerungen im Verfahren zur Entzuckerung zuckerhaltiger Flüssigkeiten[1]). — Nach der durch Kalkmilch oder Bleiessig bewirkten Reinigung mischt man die betreffenden Flüssigkeiten mit einem dünnen Brei aus Wasser und möglichst fein und gleichmäfsig gepulvertem Bleioxyd oder Bleioxydhydrat unter gelinder Erwärmung. Auf 1 Mol. Rohrzucker sind etwas mehr als 2 Mol. Bleioxyd nöthig; 1 Mol. Dextrose erfordert $1^1/_2$ bis 2 Mol. Bleioxyd. In einem Gemenge von Rohrzucker und Glucosen kann man daher durch Zusatz einer berechneten Menge von Bleioxyd zuerst die Glucosen fällen. Die ausfallenden Bleisaccharate lassen sich wegen ihrer grofsen Unlöslichkeit leicht auswaschen. Man kann auch in der Weise verfahren, dafs man die zuckerhaltigen Lösungen durch Schichten von Bleioxyd filtrirt. Das Bleisaccharat wird alsdann, in Wasser suspendirt, mittelst CO_2 in die reine Zuckerlösung und basisches Bleicarbonat umgewandelt, letzteres zunächst zur Entfernung der Kohlensäure unter Luftabschlufs erhitzt, sodann läfst man Luft darüber streichen, um die etwa vorhandenen organischen Verunreinigungen zu zerstören. Das Verfahren ist in Oesterreich am 4. Januar 1896 unter Nr. 46/2403 patentirt. *Rh.*

C. W. Zur Bleischeidung der Melasse nach Kafsner[2]). — Zu den Ausführungen Kafsner's[3]) bemerkt Verfasser Folgendes: die Filtrir- und Auswaschfähigkeit des Bleidisaccharates ist nach des Verfassers Versuchen weit geringer, als die des Strontiumdisaccharates. Auch dürfte bei dem Bleiverfahren auf dieselbe erzeugte Zuckermenge eine dreimal gröfsere Schlammmenge auszusüfsen sein. Selbst nach dem Vorschlage von Kafsner kann man nach Ansicht des Verfassers zu keinem günstigen Calcül kommen, ganz abgesehen von den technischen Schwierigkeiten, da

[1]) Oesterr.-ungar. Zeitschr. f. Zuckerind. u. Landw. 25, 800—801; Ref.: Chem. Centr. 67, II, 1140. — [2]) Dingl. pol. J. 301, 46—47. — [3]) Siehe vorstehendes Referat.

die gute Auswaschung von Kalisulfat und Kalicarbonat aus dem Bleischlamm sehr kostspielig ist. 250° C. werden zur Zerlegung des Bleicarbonats kaum genügen; bei 450° C. beginnt Chlorblei zu schmelzen, und werden dadurch leicht Verschlackungen und Verluste an Bleioxyd bedingt werden. Ferner mufs auch die Löslichkeit der Bleisalze in Zuckerlösungen in Betracht gezogen werden, so dafs Verfasser vor der Hand die Vortheile des neuen Verfahrens noch nicht einzusehen vermag. *Rh.*

G. Kafsner. Zur Bleischeidung der Melasse nach Kafsner [1]). — Die von C. W. [2]) erhobenen Einwände dürften nach Ansicht des Verfassers bei der praktischen Durchführung des Verfahrens gegenstandslos werden. Die Einwirkung von Chlorkalium in der Melasse auf Bleioxyd ist eine bei Weitem geringere, als die vom Kalisulfat, und dürfte sich bei gutem Auswaschen des Saccharats die Berechnung weit günstiger stellen, als C. W. annimmt. Durch Digeriren des gebrannten Saturationsschlammes mit Soda- oder Pottaschelösung werden Bleichlorid, Bleisulfat und auch alle anderen etwa gebildeten Bleiverbindungen, wie Plumbite, sicher zerlegt. Weniger zweckmäfsig ist es, den Saturationsschlamm vor dem Brennen zu digeriren, da sonst viel Alkali durch organische Substanz gebunden wird. Bei Versuchen des Verfassers enthielt weder der Saft selbst, noch der gewonnene Zucker nachweisbare Spuren von Blei. *Rh.*

Karl Fredrik Kastengren. Verfahren zur Reinigung von Melasse [3]). — Die mit Alkali- oder Calciumsulfit und eventuell mit überschüssiger schwefliger Säure versetzte Melasse wird unter Druck gekocht. Der Ueberschufs an schwefliger Säure kann natürlich einige Zeit vor dem Kochen zugesetzt und der nach beendigtem Kochen eventuell in der Lösung vorhandene Kalk durch Sättigung mit Kohlensäure entfernt werden. *Rh.*

F. von Siegroth. Untersuchungen über die Elektrolyse der gezuckerten Säfte [4]). — Die Arbeit ist ein Referat über einen von Gin (Bulletin de la société internationale des électricien 12, Nr. 119) gehaltenen Vortrag. Zunächst werden die bei der Elektrolyse benutzten Apparate beschrieben, und dann die Resultate von Widerstandsmessungen in verschiedenen mit Zucker versetzten Lösungen wiedergegeben. Es zeigt sich, dafs in solchen Lösungen der Widerstand sowohl von der Concentration, wie von

---

[1]) Dingl. pol. J. 301, 215. — [2]) Vgl. vorstehendes Referat. — [3]) Illustr. Oesterr.-ungar. Patentblatt; Böhm. Zeitschr. f. Zuckerind. 20, 729; Ref.: Chem. Centr. 67, II, 1067. — [4]) Elektrochem. Zeitschr. 3, 33—42.

der Temperatur abhängig ist. Für die erstere Abhängigkeit gilt die Formel $y = a - 6x + cx^2$, wo y den Widerstand, x die Concentration bedeutet; für die zweite $y = a' - 6't + c't^2$, wo y ebenfalls der Widerstand, t die Temperatur ist. Der Minimalwerth, welchen die Widerstände verschieden concentrirter Lösungen bei gewöhnlicher Temperatur erstreben, ist $y = a' - \frac{6'^2}{4c'}$. Der Zucker selbst wird vom Strom gar nicht oder fast gar nicht transportirt; im letzteren Falle wandert er immer zur positiven Elektrode. Zum Schlufs wird eine Uebersicht über die Leitfähigkeit einer Anzahl schlecht leitender organischer Verbindungen gegeben. *Br.*

A. R. Leeds [1]) weist auf das stete *Vorkommen von Bacterien im Milchzucker* des Handels hin, welche unter geeigneten Bedingungen im Stande sind, Milchsäuregährung zu erzeugen. Vgl. auch diesen JB., S. 181. *Wt.*

B. Rayman. Die Kohlenhydrate der Knollen von Cyclamen europaeum [2]). — Die Knollen von Cyclamen europaeum wurden mit 70 proc. Alkohol digerirt, die alkoholische Lösung abdestillirt und mit absolutem Alkohol extrahirt. In dem alkoholischen Extract wurde *Cyclamin* gefunden, während der Rückstand *Cyclamose* enthielt. Das aus der concentrirten, wässerigen Lösung durch Aether ausgefällte *Cyclamin*, welches nach der Formel $C_{27}H_{38}O_{13}$ zusammengesetzt ist, stellt ein weifses, hygroskopisches Pulver dar, welches sich mit rauchender Schwefelsäure dunkelroth färbt. Seine Lösung schäumt wie Seifenwasser; es zersetzt sich beim Kochen und auch auf Säurezusatz und zwar viel leichter als das ähnliche Saponin. Mit Schwefelsäure zersetzt es sich in *Cyclamiretin*, *Fructose* und eine rechtsdrehende, vorläufig als *Cyclose* bezeichnete Zuckerart. Bei der Zersetzung des Cyclamins mit verdünnter Salzsäure wurde einmal auch das Uebergangsproduct $C_{20}H_{30}O_7$ erhalten, welches beim Kochen in Zucker und Cyclamiretin zerfällt. Das aus dem Cyclamiretin gewonnene Bromadditionsproduct, sowie auch das Acetat und Benzoat erwiesen sich als amorph. Die nach der Formel $C_{36}H_{62}O_{31}$ zusammengesetzte *Cyclamose* stellt im gereinigten Zustande ein weifses, amorphes, schwach süfses und an der Luft zerfliefsliches und schwarz werdendes Pulver dar, welches mit Salzsäure ausschliefslich Lävulose giebt. Verfasser schlägt vor, den Namen Cyclamose in *Cyclamosin* umzuändern. Mannit fand sich nicht

[1]) Amer. Chem. J. 18, 687. — [2]) Chemikerzeit. 20, 314 (Rep.).

im Auszug der Knollen von Cyclamen europaeum. Dagegen enthielt der Extractionsrückstand noch *Stärke* und *Cellulose*, welche beide bei der Hydrolyse nur Glucose lieferten. *Wt.*

H. Ost. Ueber die Isomaltose [1]). — Verfasser fand, dafs bei der Einwirkung von 33 proc. Schwefelsäure auf Glucose (und Maltose) in der Kälte sich rund 30 Proc. unvergährbare Producte bilden, welche im Wesentlichen aus ein und derselben *Isomaltose* bestehen. Diese *Isomaltose*, welche bisher nur in Form eines Syrups erhalten wurde, schmeckt schwach süfs, ist mit Bierhefe fast unvergährbar und besitzt ein muthmafsliches specifisches Drehungsvermögen von etwa $[\alpha]_D = +70^0$ und zwei Drittel des Reductionsvermögens der Maltose. Das reine *Osazon*, welches die Isomaltose reichlich bildet, krystallisirt aus 60 proc. Alkohol in hell citronengelben Warzen, ist in Alkohol und Wasser leicht löslich und dreht im Auerlicht etwa $[\alpha]_{\text{Auerl.}} = -20^0$. Vgl. auch diesen JB., S. 178. *Wt.*

A. Bach. Sur l'isomaltose [2]). — Als Resultat einer eingehenden Zusammenstellung sämmtlicher über Isomaltose veröffentlichten Beobachtungen wird der Schlufs gezogen, dafs sich die Isomaltose sicher nicht unter den Producten der Verzuckerung der Stärke finde und dafs sie möglicherweise überhaupt kein chemisches Individuum sei. *Tf.*

E. Prior. Leicht und schwer vergährbare Kohlenhydrate [3]). — In dem Producte der diastatischen Stärkehydrolyse, also z. B. in der Bierwürze, ist ein schwer vergährbarer Körper enthalten, welcher bisher nach Lintner und Düll für *Isomaltose* angesehen wurde. Verfasser fand, dafs diese nicht existirt, sondern dafs als Endproducte der Stärkehydrolyse drei *Achroodextrine* und *Maltose* auftreten. Die vermeintliche Isomaltose ist ein Gemenge von Maltose mit Achroodextrin, welches ein unreines Maltosazon von den Eigenschaften des „Isomaltosazons" von Lintner liefert. Von den drei Achroodextrinen sind zwei mit dem von Lintner und Düll beschriebenen Achroodextrin I und II identisch. Das dritte, vom Verfasser Achroodextrin III genannte, der Maltose nahestehende Achroodextrin, hat in reinem Zustande das specifische Drehungsvermögen $[\alpha]_D = +171,1$ und das Reductionsvermögen 42,5 (Maltose = 100). Seine Formel wurde nach Raoult-Beckmann zu $2\,C_{12}H_{20}O_{10} + H_2O$ bestimmt (?). Das Achroodextrin ist

[1]) Chemikerzeit. 20, 761—762. — [2]) Monit. scientif. [4] 10, I, 241—249. — [3]) Forsch.-Ber. über Lebensmittel u. ihre Bez. zur Hyg. etc. 3, 322—324; Ref.: Chem. Centr. 67, I, 907—908.

derjenige schwer vergährbare Bestandtheil der Bierwürze, welcher die Verschiedenheiten im Endvergährungsgrade der Hefen vom Typus Saaz, Frohberg und Logos hervorbringt. Ihm kommt die bisher der Isomaltose zugeschriebene hohe Bedeutung für die Regelung des Vergährungsgrades und der Nachgährung zu. Achroodextrin III wird nämlich von den Hefen Saaz und Frohberg bei 25° nicht völlig, wohl aber von Hefe Logos völlig vergohren. Im Vacuumapparate des Verfassers tritt mit allen drei Hefen völlige Vergährung ein. Die schwierige Vergährbarkeit des Achroodextrins III schreibt Verfasser seinem geringen Diffusionsvermögen zu, dann aber auch dem Umstande, dafs es durch die Hefenmaltose zunächst zu Maltose hydrolysirt werden mufs, um vergohren werden zu können. *Tf.*

E. Prior. Ueber ein neues Diastase-Achroodextrin und die Isomaltose [1]). — Um über das Verhalten verschiedener Hefen gegenüber den Kohlenhydraten der Bierwürze Klarheit zu erhalten, hat Verfasser die Zerlegung des Reactionsproductes, das man nach Lintner und Düll durch unvollständige Verzuckerung von Kartoffelstärke mit Grünmalz erhält, aufgenommen. Verfasser entfernte zunächst aus dem Reactionsgemisch, das noch Erythrodextrinreaction zeigte, durch Gährung mit Hefe Saaz die vorhandenen leicht vergährbaren Zucker, sowie den gröfsten Theil der Maltose. Es mufste dann in dem Gährrückstande derjenige Isomaltoseantheil enthalten sein, den Bau als β-Isomaltose bezeichnet hatte. Verfasser hat nun ein Verfahren zur Isolirung der sog. Isomaltose beschrieben und kommt auf Grund seiner Untersuchungen zu dem Schlufs, dafs die Isomaltose als ein Gemenge, das in der Hauptsache aus einem neuen Achroodextrin und Maltose bestehen dürfte, zu bezeichnen ist. Vgl. diesen JB., S. 178. *Tr.*

Stärke.

Percy Groom [2]). Vorläufige Mittheilung über die Beziehung zwischen dem Calcium und der Leitung der Kohlenhydrate in den Pflanzen. — Schimper hatte aus Versuchen geschlossen, dafs das Calcium an der Leitung der Kohlenhydrate in der Pflanze keinen fundamentalen Antheil habe. Versuche von Percy Groom ergaben Folgendes: 1. Saures Kaliumoxalat verzögert die Wirkung der Diastase auf Stärke. 2. In der lebenden Pflanze ist die erste und im Beginne die einzige sichtbare Wirkung des sauren Kalium-

[1]) Centr.-Bl. f. Bact., Parasitenk. etc. 2, II, 271—273. — [2]) Naturw. Rundsch. 11, 319.

oxalates auf die Assimilationsorgane die Anhäufung der Stärke, welche auf behinderter Umwandlung in Zucker beruht. 3. Die zweite Wirkung bei der Ansammlung des löslichen Oxalates ist eine Verzögerung der Stärkebildung und daher wahrscheinlich der Kohlenstoffassimilation. 4. Die letzte Wirkung ist der Tod des Protoplasmas. Diese Untersuchungen bestätigen Schimper's Theorie und ergänzen sie. Bei Abwesenheit von Kalk wird die Leitung nur jener Kohlenhydrate gehemmt, die in Stärke übergegangen sind. *Ld.*

Th. Bokorny[1]). Beobachtungen über Stärkebildung. — Bei Gegenwart von Zucker, Glycerin und dergl. hat man unter Umständen auch ohne Lichtzufuhr Stärkebildung beobachtet, doch scheinen sich in dieser Hinsicht nicht alle Pflanzen gleich zu verhalten; mit *Spirogyra maxima* wurde keine Stärkebildung erhalten. Auch die Entstärkung von Spirogyren gelang, als dieselben in eine 1 proc. Traubenzuckerlösung ins Dunkle gestellt wurden. Wie die Lichtentziehung wirkt, ist schwer zu sagen, vielleicht muſs der Zucker zuerst gespalten werden, um in Stärke übergehen zu können; im Lichte wird aus Rohrzucker, Traubenzucker, Glycerin von Spirogyren rasch und reichlich Stärke gebildet; bei Sauerstoffabschluſs bilden aber diese Algen selbst im Lichte aus Rohrzucker keine Stärke. Spirogyren und andere Algen können daher nur bei Lichtzutritt und bei Sauerstoffzufuhr aus Rohrzucker und Traubenzucker Stärke bilden. *Ld.*

Wilhelm Bersch[2]). Ueber die Entstehung von Zucker und Stärke in ruhenden Kartoffeln. — In Kartoffeln, die langsam zum Gefrieren gebracht oder länger nahe dem Gefrierpunkte aufbewahrt werden, verwandelt sich ein Theil der Stärke in Zucker; in Kartoffeln, die rasch gefrieren, ist Zucker nicht nachzuweisen. Der Gefrierpunkt der Kartoffeln liegt bei — 1°, Eisbildung in den Zellen tritt erst bei — 3° ein. Nach dem Aufthauen gehen gefroren gewesene Kartoffeln rasch in faulige Zersetzung über. Um festzustellen, wie groſs die Menge von Zucker ist, welche einerseits verathmet, andererseits in Stärke übergeführt wird, wurden Kartoffeln in eine Kiste verpackt und diese im Freien in einen Schneehaufen eingebettet. Die Temperatur fiel in der Mitte der Kiste nie unter — 1°. Vor der Einmietung und 6 Wochen nach dieser wurden die Kartoffeln analysirt. Es ergab sich, 1. daſs die entstehenden Zuckerarten Rohrzucker und Dextrose sind, es kann aber auch

---

[1]) Chemikerzeit. 20, 1005—1006. — [2]) Chem. Centr. 67, II, 1121; Oesterr.-ungar. Zeitschr. f. Zuckerind. u. Landw. 25, 766—793.

hauptsächlich Dextrose entstehen, worauf vielleicht die Reaction des Zellsaftes von Einflufs ist. 2. Werden süfse Kartoffeln wieder auf gewöhnliche Temperatur gebracht, so wird ein Theil des Zuckers verathmet und zwar intensiver, als bei nicht süfsen Kartoffeln, ein anderer Theil des Zuckers geht in Stärke über, wobei in Bezug auf die Quantität die Sorte und Individualität der einzelnen Knollen mitbestimmend ist. *Ld.*

M. W. Beijerinck. Ueber eine Eigenthümlichkeit der löslichen Stärke [1]). — Verfasser hat beobachtet, dafs eine wässerige Lösung von löslicher Stärke (durch Behandeln von Kartoffelstärke mit 7,5 proc. Salzsäure dargestellt) sich nicht mit einer wässerigen Gelatinelösung, selbst nicht bei Kochhitze mischen läfst. Beim Schütteln beider entsteht eine Emulsion. Kocht man z. B. eine 20 proc. Lösung löslicher Stärke mit 5 proc. Gelatine, so tritt keine Lösung ein, und man beobachtet mit der Lupe eine Emulsion von Gelatinetröpfchen in Stärkelösung, während man mit stärkerer Vergröfserung eine grofse Menge äufserst fein vertheilter Stärketröpfchen in den Gelatinetröpfchen beobachtet. Wird der Gelatinegehalt der Stärkelösung allmählich erhöht, so entstehen so viel Gelatinetröpfchen, dafs diese beim Erstarren sich beinahe berühren und so ein künstliches Zellgewebe darstellen, dessen Zwischenwände aus Stärke bestehen; der Zellinhalt aber besteht aus Gelatine. Bei weiterer Steigerung des Gelatinegehaltes scheidet sich die Stärke als Tropfen ab, der in der Gelatinemasse suspendirt ist. Mit Gelatine und Agar, Gelatine und Inulin, Gelatine und arabischem Gummi, Gelatine und Dextrin, Agar und löslicher Stärke, Agar und Inulin, Agar und arabischem Gummi, Agar und Dextrin konnte Verfasser die gleichen Erscheinungen nicht constatiren. *Tr.*

H. Rodewald. Untersuchungen über die Quellung der Stärke [2]). — Es wurden gemessen: 1. Die mittleren *Ausdehnungscoëfficienten* gequollener Stärke, bezogen auf eine acht Stunden bei 100° getrocknete Substanz vom spec. Volumen 0,6227 unter Wasser zwischen 15 und 25° = 0,0003989, zwischen 15 und 17° = 0,0004169, zwischen 23 und 25° = 0,0003957. Die Ausdehnung trockener Stärke ist etwa von der Gröfsenordnung der Ausdehnung des Glases. — 2. *Specifische Wärmen.* a) 10 Tage im Vacuum über Schwefelsäure getrocknete Stärke vom spec. Volumen = 0,67349 zeigt zwischen 0 und 100° die spec. Wärme

[1]) Centr.-Bl. f. Bact., Parasitenk. etc. 2, II, 698—699. — [2]) Kiel und Leipzig, Lipsius u. Tischer, 1896, 87 S.; Ref.: Ann. Phys. Beibl. 20, 674—676.

= 0,2786 + 0,0006 *t*. b) 21 Tage in gleicher Weise getrocknete Stärke ergab zwischen 0 und 60° = 0,2631 + 0,00075 *t*. c) Gequollene Stärke, bezogen auf einen Trockenzustand wie unter a), zeigte zwischen 0 und 60° die spec. Wärme 0,3059 + 0,001254 *t*. d) Stärkekleister, auf den gleichen Trockenzustand bezogen, zwischen 0 und 100° = 0,3148 + 0,001331 *t*. — 3. *Quellungswärmen*. Stärke vom spec. Volumen 0,6710 ergab 24,02 cal., solche vom spec. Volumen 0,6665 19,4 cal. — 4. Das *specifische Volumen* fand sich je nach dem Trockenzustande, auf den es bezogen wurde, a) unter Wasser zu 0,6156 bis 0,6227, b) unter Chloroform und Petroläther 0,6665 bis 0,6997. — 5. Der *Wassergehalt der Stärke im Quellungsmaximum* liegt zwischen 36 und 41 Proc. Der wahrscheinlichste Werth ist 36,0 Proc. — Mit Hülfe dieser Daten wurden folgende Zahlen errechnet: 1. Der *Compressibilitätscoëfficient gequollener Stärke*: 1 Atmosphäre Druck ruft eine Volumenverminderung von 0,00002464 hervor. 2. Der *Unterschied der specifischen Wärmen trockener und gequollener Stärke* (beide auf gleichen Trockenzustand bezogen), welcher sich aus dem Ausdehnungs- und Compressibilitätscoëfficienten bei 20° zu 0,4061 errechnet, während 0,0525 beobachtet wurde. 3. *Der thermische Spannungscoëfficient:* Bei gleichbleibendem Volumen steigt der Druck gequollener Stärke pro Grad Temperaturerhöhung um 65890 g qcm = 63,8 Atmosphären. — 4. *Die Aenderung der Quellungswärme mit der Temperatur bei maximaler Arbeitsleistung* zu — 0,0358 cal. (abgegebene Wärme negativ gerechnet). — 5. *Die gleiche Aenderung ohne Arbeitsleistung* zu — 0,0461 cal. — 6. Der mittlere Druck, unter dem das in die Stärke eingetretene Wasser steht, = 2137 Atmosphären. — 7. Die maximale Arbeit, die eine Stärke von der Quellungswärme 24 cal. leisten kann, zu 116300 g cm oder 2,745 cal. — 8. Der maximale Nutzeffect beim Uebergange von Wärme in Arbeit bei der Quellung ist also 2,745/24 = 11,4 Proc.

Tf.

Franz Musset. Einwirkung des Chloroforms auf Stärke [1]). — Bleibt eine Chlorzinkstärkelösung mit etwas Chloroform drei Monate stehen, so geht die Stärke vollständig in Dextrin über, was daran erkannt werden kann, dafs Spuren von Jod keine Färbung mehr erzeugen und ferner daran, dafs eine durch mehr Jod erzeugte Färbung beim Schütteln mit Chloroform wieder verschwindet. Das Verhalten gegen Jod und Chloroform kann allgemein zur *Unterscheidung von Stärke und Dextrin* dienen.

[1]) Pharm. Centr.-H. **37**, 587; Ref.: Deutsche Chemikerzeit. **11**, 355.

Jodstärke wird durch Chloroform nicht, oder wenigstens nicht unter Färbung des Chloroforms zersetzt. Die Joddextrine geben an genügende Mengen Chloroform alles Jod ab, desto schwieriger allerdings, je weniger Jod sie enthalten. Zwischen Chloroform, Dextrin und Jod stellt sich ein Gleichgewichtszustand ein, dergestalt, dafs Dextrin einer concentrirten Jod-Chloroformlösung Jod zu entziehen vermag. Zum Zwecke der Befreiung des Dextrins von Jod mufs also wiederholt mit Chloroform geschüttelt werden. — Bei der erwähnten langsamen Umwandlung der Stärke in Dextrin bilden sich Zwischenglieder. Dampft man eine mit Chloroform behandelte Stärkelösung ein und fällt mit dem dreifachen Volumen Alkohol, so scheidet sich Dextrin aus. Nach 48stündigem Stehen giefst man die Flüssigkeit ab. Dann löst sich der Niederschlag in Wasser klar auf, eine eventuell durch etwas Zinkoxychlorid verursachte Trübung wird durch einen Tropfen Salzsäure beseitigt. Die Lösung wird wieder mit 3 Vol. Alkohol gefällt und dies noch zweimal wiederholt, wobei man jedesmal fünf Tage stehen läfst. Dadurch wird das Dextrin in kaltem Wasser unlöslich, es löst sich aber leicht in heifsem Wasser und bleibt beim Erkalten gelöst. Nach dem Eintrocknen jedoch ist es in kaltem Wasser unlöslich. Mit wenig Jod färbt sich das Dextrin blau, nicht mehr burgunderähnlich. Durch Schütteln mit Chloroform wird die Lösung etwas schwierig entfärbt. — Das Filtrat vom Dextrin wird im Wasserbade völlig ausgetrocknet und der Rückstand mit kaltem Wasser ausgezogen. Dabei bleibt ein Dextrin zurück, das sich gegen heifses Wasser wie das vorige verhält und mit Jod ähnliche Färbungen liefert, dem aber durch Chloroform das Jod leichter entzogen wird. Die wässrige Lösung enthält nun ein aus der Stärke durch Kochen mit Chlorzink entstandenes und ein durch das Chloroform gebildetes Dextrin, welche nicht getrennt werden konnten und vielleicht nicht wesentlich verschieden sind. — Verkleisterte Stärke wird durch Chloroform in eine Modification übergeführt, welche ähnlich ist der durch Salzsäure löslich gemachten Stärke. Erhitzt man die Mischung nach einigen Monaten, so löst sich die Stärke bis auf die Gewebselemente auf und scheidet sich beim Erkalten als zarter, durch Chloroform sehr lange erhaltbarer Kleister ab. Die klare Flüssigkeit enthält auch hier etwas Dextrin. *Tf.*

Ed. Schaer. Ueber ein merkwürdiges Verhalten des Chloralhydrats zu Stärkemehl und Jod [1]). — Eine filtrirte Chloralhydrat-

[1]) Pharm. Centr.-H. **37**, 540; Ref.: Deutsche Chemikerzeit. **11**, 355.

lösung reiner Amylumkörner von Palmensago liefert weder mit festem noch in Chloralhydrat gelöstem Jod eine Färbung. Nur wenn die Stärkelösung noch ungelöste Theile suspendirt enthält, bildet sich Jodstärke. Ebenso entsteht Jodstärke, wenn andere Stärke gleichzeitig mit gepulvertem Jod und einer concentrirten Chloralhydratlösung zusammengebracht wird. Eine Veränderung der Stärke findet unter den erwähnten Verhältnissen nicht statt. Verfasser nimmt daher an, dafs lediglich die Bildung der Jodstärke durch die Gegenwart überschüssigen Chloralhydrats unter gewissen Umständen eine auffällige Hemmung erfährt. *Tf.*

Franz Musset. Zur Constitution der Jodstärke [1]). — Folgende Versuche sprechen nach Ansicht des Verfassers dafür, dafs Jodstärke eine chemische Verbindung ist. 1. Stärke zersetzt chemische Verbindungen unter Bildung von Jodstärke. Löst man 0,01 g Chininsulfat in 100 ccm Wasser und setzt dazu 1 ccm $^1/_{1000}$ Jodlösung, so bildet sich Herapathit. Setzt man nun so viel Tropfen einer Stärkelösung zu, als nöthig sind, eine Mischung von 1 ccm Tausendstel-Jodlösung mit 100 ccm Wasser (ohne Chininzusatz) deutlich blau zu färben, so tritt keine Färbung auf. Fügt man aber noch 1 bis 2 ccm Stärkelösung zu, so tritt auch hier Blaufärbung ein. Die Stärke hat also durch Massenwirkung dem Herapathit Jod entzogen. — 2. Bei der Dialyse tritt aus Jodstärke langsam alles Jod als Jodwasserstoff aus, so, wenn man eine sehr verdünnte, mit einigen Tropfen Jodwasser gefärbte Chlorzinkstärkelösung dialysirt. Die dialysirte Lösung enthält etwas Jod (durch Oxydation aus dem Jodwasserstoff gebildet) und färbt sich daher mit Stärkelösung direct schwach blau. Auf Zusatz von Eisenchlorid wird aber diese Färbung bald sehr intensiv. — Giebt man in ein halb mit Wasser gefülltes Reagensglas einige Tropfen Stärkekleister und so viel Jod, dafs die Flüssigkeit stark blau erscheint, und schüttelt mit Chloroform, so tritt nach einigen Stunden Entfärbung ein. Das Chloroform sitzt farblos am Boden, darüber lagert weifse Stärke und oben steht farblose, alles Jod als Jodwasserstoff enthaltende Flüssigkeit. Verfasser erklärt dies damit, dafs beim Schütteln der Mischung das Chloroform die Jodstärkepartikel mit einer Haptogenmembran umgebe, durch welche Dialyse stattfinde. *Tf.*

Petit. Einwirkung von Diastase auf Stärke [2]). — Er liefs zu dem Ende einen kalten Malzaufgufs auf eine bestimmte Menge

[1]) Pharm. Centr.-H. 37, 556—557; Ref.: Chem. Centr. 67, II, 661. —
[2]) Bull. soc. chim. [3] 15, 132—133.

Stärke bei constanter Temperatur bis zum Verschwinden der Jodreaction und unter Verhinderung jeder späteren Saccharificirung durch Zusatz von Salicylsäure einwirken. Der Vorgang hierbei kann, wenn man mit y das Verhältnifs der aus 100 g trockener Stärke bei der Temperatur x gebildeten rohen Maltose bezeichnet, durch folgende beiden Gleichungen ausgedrückt werden:

$$y = \beta \sin(\alpha - x) - m a (\alpha - x) \quad x = \text{Temperatur von 18 bis } 56^0,$$
$$x = \alpha \sin(\gamma - y) - m' b (\gamma - y) \quad x = \text{Temperatur von 56 bis } 75^0.$$

Das Maximum der Maltosebildung findet bei 47° statt. Das auf 1 g Dextrin in 100 ccm bezogene Drehungsvermögen ist am schwächsten bei 47°, am stärksten bei 67 bis 68°, bei welcher Temperatur das Verhältnifs der Maltosebildung rasch abnimmt. Hiernach verhält sich sowohl bezüglich des Reductions-, als auch bezüglich des Drehungsvermögens die Maltose anders wie die übrigen Kohlenhydrate. *Wt.*

R. Chevastelon [1]). The Inulin of Garlic, Hyacinth, Narcissus and Tuberose. — Das Reservematerial der Zwiebeln und anderer unterirdischer Theile gewisser Monocotyledonen ist eine Art Inulin, welche aus dem mit Bleiessig und Thierkohle gereinigten Safte dieser Pflanzentheile durch Barytwasser gefällt und aus der Baryumverbindung durch Kohlensäure frei gemacht wird. Das Inulin aus dem Knoblauch, $C_6H_{10}O_5$, ist weifs, amorph, zerfliefslich, schmilzt bei 175 bis 176°, hat ein Drehungsvermögen $[\alpha]_D = -39^0$ und wird bei der Hydrolyse mit verdünnten Säuren vollständig in Levulose umgewandelt. Die Zwiebeln der verschiedenen Hyacinthen-Species enthalten dasselbe Inulin, wie der Knoblauch, ferner ein wenig Levulose und viel Stärke. Auch das Inulin der Narcisse und der Tuberose ist dem des Knoblauchs gleich, der Narcissensaft enthält Dextrose und Levulose, der Tuberosensaft nur Dextrose. *Ld.*

W. Kistjakowsky. Die kürzeste Extractionsmethode des Glycogens aus der Leber und den Muskeln [2]). — Die vollständige Extraction des Glycogens aus embryonalen Geweben gelingt nach der Zerkleinerung derselben schon durch wiederholtes Ausziehen mit kaltem Wasser. Man wiederholt dieses Extrahiren bis zum Verschwinden der Jodreaction auf Glycogen im letzten Auszuge, filtrirt die Auszüge durch Leinwand und prefst das abfiltrirte Gewebe aus. Rascher erfolgt die Extraction des Glycogens durch mehrfaches Auskochen der Gewebe in heifsem Wasser. *Tr.*

[1]) Chem. Soc. J. 69, 5. — [2]) Russ. Zeitschr. Pharm. 34, 804.

G. Clantrian. Chemische Untersuchung des Glycogens bei den Pilzen und Hefen [1]). — Glycogen wird überall bei niederen und höheren Thieren mit analogen Eigenschaften angetroffen. 1868 hat Kühne Glycogen in einem Schimmelpilze nachgewiesen und Errera fand, dafs die Sporenschläuche der Trüffeln Glycogen enthalten, welches mikrochemisch wie makrochemiseh dem Thierglycogen entspricht. Der Verfasser hat nun die chemischen und physikalischen Eigenschaften der aus Pilzen, Hefe und thierischen Geweben gewonnenen Glycogene einer ausführlichen Untersuchung unterzogen, nachdem er sie durch ziemlich complicirte Methoden gereinigt hatte. Er hat in Uebereinstimmung mit den Resultaten Errera's keine wesentlichen Unterschiede zwischen thierischem und pflanzlichem Glycogen nachweisen können. Sämmtliche Glycogene sind stickstofffreie Substanzen, welche nicht mit Mineralstoffen verbunden sind. Alle sind scheinbar löslich in Wasser, sie bilden jedoch nach Ansicht des Verfassers nur „Pseudolösungen“, welche opalisiren, leicht durch die engsten Filter hindurchgehen, aber von durchlässigen Membranen zurückgehalten werden. Alkohol, Essigsäure und gewisse neutrale oder basische Salze fällen diese Lösungen, andere Reagentien bleiben ohne Wirkung und hierin stimmen sämmtliche untersuchten Glycogene überein. Ebenso stimmen sie überein in der Zusammensetzung, $6(C_6H_{10}O_5)H_2O$, sie sind stark rechtsdrehend und augenscheinlich ist ihr Drehungsvermögen das gleiche im Mittel 189,18°. Die aus den verschiedenen Glycogenen durch die Wirkung von Diastasen oder warmen verdünnten Säuren gewonnenen Producte sind bei allen Glycogenen die gleichen. Speichel giebt als Endproduct wahrscheinlich Maltose, während bei Säuren die Spaltung bis zur Dextrose geht. Jod färbt die Glycogenlösungen braunroth, beim Erwärmen verschwindet die Färbung, um beim Abkühlen wieder zu erscheinen. Auch hierbei zeigen die verschiedenen Glycogene gleiches Verhalten, nur das Hefeglycogen, dessen Lösung auch weniger opalisirt, als die der anderen Glycogene, zeigt eine tiefer violette Färbung, welche erst bei einer um 8° höheren Temperatur verschwindet, als dies bei den anderen Glycogenen der Fall ist. Im Uebrigen verhält sich die Jodverbindung des Hefeglycogens gegen Wasser, Alkohol etc. genau wie die der anderen Glycogene. Verfasser hält dafür, dafs das Verhalten der Glycogene bezüglich Opalescenz, sowie die Jod-

[1]) Mémoires couronnés etc. p. p. l'Académie royale Belgique 1895; Ref.: Naturw. Rundsch. 11, 217—218.

reaction bei der Charakteristik der Glycogene nur eine untergeordnete Rolle spielen. Er hat nämlich bei einem aus Hasenleber hergestellten Präparat nach $1^1/_2$ jährigem Aufbewahren beobachtet, dafs die Lösung kaum mehr opalisirte, während alle anderen Eigenschaften unverändert geblieben waren. Das Molekulargewicht des Glycogens ist noch nicht bekannt. Das der Formel $6(C_6H_{10}O_5)H_2O$ entsprechende erscheint dem Verfasser als zu niedrig. Er nimmt eine grofse Zahl solcher Gruppen an und meint, dafs die verschiedenen Glycogene Polymere der Formel $n(6\,C_6H_{10}O_5 + H_2O)$ seien, worin *n* verschiedene Werthe annehmen könne. *Tf.*

Cellulose.

F. Escombe[1]). Chemie der Flechten- und Pilzmembran. — Es wurden einige Flechten untersucht, in der Erwartung, dafs die Hyphenmembran Chitin, die Algenmembran Cellulose als Hauptbestandtheil enthalte. In Cetraria islandica fand sich weder Chitin, noch ein diesem ähnlicher Körper. Die Hyphenmembranen scheinen hauptsächlich aus Lichenin und einem Paragalactan zu bestehen. Die Algenmembranen bestanden hauptsächlich aus einer Cellulose, wahrscheinlich Glucocellulose. Von den Hyphenmembranen der Peltigera canina wurde eine Substanz erhalten, die in ihren Eigenschaften mit dem Chitosan leidlich übereinstimmt. Die Algenmembranen bestanden nicht aus Cellulose, Lichenin war nicht anwesend. Die Hyphen von Evernia prunastri lieferten keine dem Chitosan vergleichbare Substanz; der Hauptbestandtheil schien ein Stoff zu sein, der bei Behandlung mit Salzsäure und Kalilauge sehr aufquoll und sich in letzterer löste. Die Algenmembranen bestanden aus Cellulose, wahrscheinlich Glucocellulose. Aus den Hyphenmembranen der drei genannten Flechten wurde keine Cellulose erhalten. Um wo möglich die Identität von Mycosin und Chitosan zu erweisen, wurde auch das Sclerotium von Claviceps untersucht; es resultirte eine dem Chitosan ähnliche Substanz, doch war sie damit nicht identisch und ihre Zusammensetzung wich von der des Mycosins ab. Ein wesentlicher Bestandtheil der Hyphenmembranen scheint eine Verbindung zu sein, bei deren Schmelzung aliphatische Säuren entstehen. *Ld.*

E. Schulze[2]). Ueber die Zellwandbestandtheile der Cotyledonen von Lupinus luteus und Lupinus angustifolius und über

[1]) Naturw. Rundsch. 1896, S. 524. — [2]) Zeitschr. physiol. Chem. 21, 392—411.

ihr Verhalten während des Keimvorganges. — In dem 1894 erschienenen 30. Hefte der Bibliotheca botanica hat Th. Elfert in einer Abhandlung: „Ueber die Auflösungsweise der secundären Zellmembranen der Samen bei ihrer Keimung" den Schlufs gezogen, dafs bei Lupinus angustifolius, albus und luteus die Verdickungen der Zellwandungen des Cotyledonargewebes nicht aus Reservestoffen bestehen und als gewöhnliche Cellulose anzusprechen seien. Die gegentheiligen Angaben von Nadelmann und Tschirch, welche sich auf mikroskopische Untersuchungen stützen, führt er auf unrichtige Beobachtungen oder unrichtige Auslegung zurück. Elfert scheint auch die Untersuchungen von Schulze und Steiger[1]) über die Zellwandbestandtheile der Cotyledonen von Lupinus luteus und angustifolius nicht gekannt zu haben, deren Ergebnisse mit seinen Schlufsfolgerungen in Widerspruch stehen; durch diese Untersuchungen wurde nämlich bewiesen, dafs in den Zellwandungen des Cotyledonargewebes der genannten Samen eine Substanz sich findet, die von der gewöhnlichen Cellulose sehr weit abweicht, Paragalactan genannt und zu den Hemicellulosen gerechnet wird. Diese Substanz ist wahrscheinlich ein Gemenge eines Galactans und eines Arabans. Vergleichende Untersuchungen der Samen von Lupinus luteus und angustifolius einerseits und der Cotyledonen der etiolirten Keimpflanzen andererseits haben ergeben, dafs der als Paragalactan oder Paragalactoaraban bezeichnete Zellwandbestandtheil schon nach zweiwöchentlicher Vegetation der Keimpflanzen zum gröfsten Theile verbraucht ist und dafs dieser Verbrauch mit einer Auflösung des Paragalactans verbunden ist. Die in den Zellwandungen der Cotyledonen sich findende Cellulose wird während der Entwickelung der Keimpflanzen nicht verbraucht. Schulze erklärt auf Grund der neuen und der früher mit Steiger ausgeführten Untersuchungen die von Elfert in Bezug auf die Beschaffenheit der Wandverdickungen des Cotyledonargewebes von Lupinus luteus und angustifolius aus mikroskopischen Beobachtungen für völlig unrichtig. Diese Wandverdickungen der genannten Lupinusarten schliefsen ein Kohlenhydrat ein, das von der gewöhnlichen Cellulose ganz verschieden und zu den Reservestoffen zu rechnen ist. *Ld.*

C. F. Cross and Claud Smith. Constitution of the carbohydrates of cereal straws[2]). — Die Furfuroide des *reifen* Getreidestrohes zeigen die Zusammensetzung $C_6H_{10}O_5$. Sie liefern mit

---

[1]) Zeitschr. physiol. Chem. **14**, 217; **16**, 392; **19**, 39. — [2]) Chem. News **74**, 177—178.

Phenylhydrazin *Pentosazone* und entwickeln beim Erwärmen mit Wasserstoffsuperoxyd grofse Mengen Kohlensäure. Dieses Verhalten findet in der Formel $C_5H_8O_3<^{O}_{O}>CH_2$ seinen Ausdruck. Die durch Hydrolyse mittelst Säuren gewonnene Verbindung vergährt in neutraler Lösung mit Hefe etwa zur Hälfte. — Die Untersuchung der aus der *unreifen* Pflanze (bis zur Blüthezeit) durch Hydrolyse mit einprocentiger Schwefelsäure unter drei Atmosphären Druck abgespaltenen Furfuroide ergab, dafs ihre Osazone bei 180 bis 190° schmelzen, also *keine* Pentosazone sind, sondern wahrscheinlich Hexazone. Sie werden ferner von Hefe vollkommen vergährt und liefern, mit Wasserstoffsuperoxyd erwärmt, keine Kohlensäure. — Von der Blüthezeit aufwärts konnte das allmähliche Auftreten von „Pentoseformal" beobachtet werden, indem die Schmelzpunkte der aus den Producten der Hydrolyse gewonnenen Osazone immer mehr sinken, die Vergährbarkeit der letzteren immer unvollkommener wird und Wasserstoffsuperoxyd immer mehr Kohlensäure aus ihnen abspaltet. — Der Procentgehalt der Pflanze an Furfuroiden wurde nur wenig wechselnd gefunden. Er ist am gröfsten in der Blüthezeit, ist unabhängig von der Bodenbeschaffenheit und nur wenig abhängig vom Wechsel atmosphärischer Einflüsse. Daraus ziehen die Verfasser den Schlufs, dafs die Furfuroide die primären Assimilationsproducte seien. Der Rest der Abhandlung ist rein pflanzenphysiologischen Inhalts. *Tf.*

Clayton Beadle and O. W. Dahl. Increase of temperature of cellulose on absorption of atmospheric moisture[1]). — Verfasser bestimmten die Temperaturzunahme und die Gewichtszunahme (durch Aufnahme von Feuchtigkeit), welche verschiedene Cellulosepräparate beim Liegen an der Luft zeigten. Benutzt wurde gewöhnliche Baumwolle, fein zerkleinerte Baumwolle und ein Präparat, welches als „Viscoid" bezeichnet wird; dasselbe wurde durch Behandeln von Baumwolle mit Alkali und Schwefelkohlenstoff und Ausfällen der Cellulose aus der Cellulosethiocarbonatlösung durch Erhitzen gewonnen. Beim Liegen der getrockneten Präparate an der Luft wurde eine Temperaturerhöhung von 4 bis 7°, eine Gewichtszunahme von 3 bis 7 Proc. beobachtet, und zwar erfolgte bei derselben Cellulosesorte die eine Zunahme gleichmäfsig mit der anderen. Die gröfste Zunahme zeigten gröfsere Baumwollstücke. *Br.*

Alfred Haufsner. Neuerungen in der Papierfabrikation[2]). —

[1]) Chem. News 73, 180—183. — [2]) Dingl. pol. J. 300, 103—106.

Zellstoff wird nach dem D. R.-P. Nr. 72572 von Rudolf Langhans durch Behandeln mit Schwefelsäure in einen glasigen Kleister verwandelt, der starke Klebkraft besitzt und in Wasser sofort gerinnt, ohne seine Form einzubüfsen. Er soll sich übrigens in beliebige Form giefsen oder zu langen, zugfesten, daher zu Geweben geeigneten Fäden verarbeiten lassen. Crofs, Bevan und Beadle behandeln den Zellstoff mit Aetznatron und lösen die entstehenden Ringelchen in Schwefelkohlenstoff, wodurch eine halbflüssige Masse „Zellstoffthiocarbonat“ von grofser Klebflüssigkeit gewonnen wird, welche den Tischlerleim ersetzen, zur Wasserdichtmachung von Geweben und Papier dienen und wie Ebonit bearbeitbar sein soll. *Tf.*

Ch. Fr. Crofs und E. J. Bevan. Verfahren zur Darstellung von Cellulosetetraacetat. D. R.-P. Nr. 85 329 [1]). — 1 Aequivalent Cellulosehydrat und 1 bis 2 Aequivalente Chlorzink in concentrirter Lösung werden gemischt und bei 110° vollständig entwässert und dann mit 2 Mol. Acetylchlorid auf je 1 Mol. Zinksalz für sich oder in Chloroformlösung behandelt. Das Tetraacetat ist fest und scheidet sich aus der Chloroformlösung in Form durchscheinender Häutchen oder Blättchen ab. Es zeigt in seinen physikalischen Eigenschaften grofse Aehnlichkeit mit den Cellulosenitraten, ohne deren Explosivität zu besitzen. *Tf.*

Th. Bokorny. Die mikroskopische Veränderung der Baumwolle beim Nitriren [2]). — Beim Nitriren der Baumwolle (mittelst eines Gemenges von 1 Thl. Salpetersäure vom spec. Gew. 1,5 mit 3 Gewichtsthln. Schwefelsäure vom spec. Gew. 1,84) tritt offenbar eine Aufquellung der Zellwand ein. Unter dem Mikroskop erscheinen die Schiefswollhaare viel dickwandiger und steifer, als die unveränderten Baumwollhaare; das Lumen ist verschwunden oder stark verengert; in den Wänden der Schiefswollhaare zeigen sich viele Fracturen und Sprünge, oft in spiraliger Anordnung. Das Nitriren verursacht offenbar eine gröfsere Brüchigkeit und eine Verminderung der Elasticität. In 70 proc. Schwefelsäure verquellen höchstens die schlecht nitrirten Theile der Schiefsbaumwolle, dagegen quillt darin unveränderte Baumwolle bis zur Unkenntlichkeit auf und färbt sich in diesem Zustande mit Jod-Jodkalium dunkelblau, während die nitrirte Baumwolle nur eine gelbe bis bräunliche Farbe annimmt. Auf diese Weise gelingt es, in Sohiefswolle und auch Collodiumwolle unveränderte Baumwolle zu erkennen. *Rh.*

[1]) Patentbl. **17**, 183; Ref.: Ber. **29**, 312. — [2]) Chemikerzeit. **20**, 986.

Bokorny. Das Verhalten nitrirter Kohlenhydrate gegen Pilze[1]. — Die *Trinitrocellulose* wird von Pilzen angegriffen, sobald nur die im Uebrigen zur Entwickelung nöthigen Mineralsalze zugegen sind. Die Trinitrocellulose kann demnach als Kohlenstoffquelle, vielleicht auch als Stickstoffquelle dienen: Wurde sie mit einer Lösung von Calciumnitrat, Monokaliumphosphat und Magnesiumsulfat stehen gelassen, so zeigten sie nach 12 Tagen Fadenpilze, von denen eine grofse Zahl an den Schiefsbaumwollfäden fest angewachsen waren und sie stark corrodirt hatten. Reine Cellulose, in derselben Weise behandelt, ergab ein negatives Resultat. Wenn als Nährflüssigkeit Mono- und Dikaliumphosphat, Calciumsulfat, Magnesiumsulfat und Ammoniumsulfat angewandt und verschiedenartige Sporen eingeführt wurden, so zeigte sich nach 12 Tagen ein starkes Pilzwachsthum und die Pilzfäden schienen die Schiefsbaumwollfäden zu umspinnen. Dieses Umspinnen fand nicht statt, wenn der Masse etwas Glycerin zugesetzt war. Verfasser hält durch seine Versuche die Möglichkeit der Zerstörung von Trinitrocellulose durch Pilze für dargethan. *Tf.*

H. N. Warren. Tetra-Nitro-Cellulose: A New Explosive[2]. — Wenn die Trinitrocellulose unter Verwendung eines Gemenges von gleichen Gewichtstheilen Vitriolöl und Phosphorpentoxyd weiter nitrirt wird, so entsteht eine hochgradig explosive Verbindung, welche leicht zerreiblich ist, aber dabei häufig explodirt. Verfasser hält sie für eine Tetranitrocellulose, wofür die Beweise noch zu erbringen sind. *Tf.*

R. C. Schüpphaus. Celluloide[3]. — Bei der Herstellung von *Celluloid* sollen an Stelle des Camphers die Alkylderivate aromatischer Amine oder ihre Substitutionsproducte (wie Formanilid, o-Acettoluid, p-Acettoluid u. s. w.) auf Pyroxylin in Einwirkung gebracht werden. *Sd.*

C. F. Crofs und E. J. Bevan. Künstliche Seide [Lustrocellulose][4]. — Die Chardonnet'sche künstliche Seide wird nach dem Verspinnen mit Ammoniumsulfit denitrirt und enthält dann nur noch 0,19 Proc. Stickstoff. Das Product besitzt die Zusammensetzung der normalen Cellulose. Oxycellulose ist darin nicht enthalten, da das Product weder Fehling'sche Lösung reducirt, noch mit Salzsäure wesentliche Mengen von Furfurol entwickelt. Die Feuchtigkeit der Lustrocellulose ist höher (10 bis 12 Proc.) als

---

[1] Chemikerzeit. **20**, 985—986. — [2] Chem. News **74**, 239. — [3] Chemikerzeit. **20**, 330; Engl. Pat. Nr. 21331 vom 6. Nov. 1894. — [4] Chem. Soc. Ind. J. **15**, 317—319.

bei der gewöhnlichen Cellulose. Die Festigkeit beträgt etwa 70 Proc. der Festigkeit der Seide; auch die Elasticität ist viel geringer als jene der Seide. Das Färben der künstlichen Seide geschieht unter Mithülfe von Beizen. *Sd.*

E. Simonsen[1]). Alkoholgewinnung aus Cellulose und Holz. — Sulfitcellulose (je 40 g) oder Sägespäne (je 100 g) wurden im Autoclaven unter Variation der Menge und Concentration der Säure, des Druckes und der Zeitdauer mit Schwefelsäure (Salzsäure und Oxalsäure) erhitzt und nach Filtration des ungelösten Restes der Flüssigkeit mit Fehling'scher Lösung titrirt. Die Resultate wurden auf Traubenzucker berechnet. Bei Sulfitcellulose und Schwefelsäure wurde das günstigste Resultat bei dem Verhältnifs Wasser zu Cellulose 27 : 1 und einem Säuregehalt von 0,45 bis 0,60 Proc., d. i. 12 bis 16 Proc. vom Gewichte der Cellulose, erhalten, und zwar wurde die Maximalausbeute von Zucker, nämlich 45 Proc. des Gewichtes der Cellulose, schon bei 8 resp. 6 Atmosphären erreicht. Oxalsäure ergab weit weniger Zucker als Schwefelsäure. Die Zeitdauer war insbesondere bei niederem Druck von grofsem Einflufs. Bei den eben genannten günstigsten Bedingungen war der Maximalbetrag schon nach zwei Stunden erreicht. Die Menge der Säure konnte bei gleichzeitiger Erhöhung des Druckes noch erheblich vermindert werden, ohne dafs die Ausbeute stark herabgedrückt worden wäre; so wurde mit 250 ccm 0,5 proc. Säure bei 10 Atmosphären und $1^1/_2$- bis 2 stündiger Reactionsdauer noch eine Ausbeute von über 40 Proc. des Cellulosegewichts an Zucker erhalten. Längeres Erhitzen verminderte die Ausbeute wieder. Als der Druck von 10 Atmosphären durch Zusatz von Chloroform bei 138° statt bei 180° erzielt wurde, ging die Zuckerausbeute von 39 Proc. auf 13,2 Proc. herunter; somit ist nicht der Druck, sondern die Temperatur das wesentliche Moment. Die hydrolysirte Flüssigkeit zeigte einen weit gröfseren Säuregehalt, als der verwendeten Schwefelsäure entsprach. Es war also neben Zucker in reichlicher Menge eine (nicht näher untersuchte) Säure gebildet. Bei der Vergährung des gebildeten Zuckers wurden ca. 80 Proc. der auf Traubenzucker berechneten Mengen an Alkohol gewonnen. Die Verzuckerungsversuche mit Sägespänen ergaben als beste Bedingungen für eine grofse Zuckerausbeute fünfmal so viel Flüssigkeit als Holz mit 0,5 Proc. Schwefelsäure und $^1/_4$ Stunde Reactionsdauer

---

[1]) Norsk. teknisk Tidsskrift 1895, S. 65—80; Ref.: Biederm. Centr. **25**, 47—50.

bei 9 Atmosphären. Der Maximalertrag war 22,5 Proc. des Holzgewichts an Zucker. Wurde der Säuregehalt über 1 Proc. gesteigert, so ging die Ausbeute stark zurück, ebenso wirkte die Steigerung des Druckes auf 12 Atmosphären. Salzsäure ergab etwas weniger Zucker als Schwefelsäure unter denselben Verhältnissen. Die Verzuckerung des Holzes ging im Ganzen schneller vor sich, als die der gereinigten Cellulose. Auch bei ersterer bildete sich aufser Traubenzucker eine organische Säure, und zwar desto mehr, je mehr Säure angewendet wurde, ohne dafs jedoch die Mehrbildung dieser Säure auf Kosten des Zuckers vor sich zu gehen schien. Die Zuckerausbeute war bei Holz kleiner als bei Cellulose. Verfasser nimmt an, dafs das Lignin bei dem Procefs nicht angegriffen wird, sondern nur die eigentliche Cellulose des Holzes verzuckert wird. Bei der Gährung liefsen sich bis 64 Proc. des aus Holz gewonnenen Zuckers in Alkohol überführen. Nach dieser Untersuchung lassen sich aus 100 kg Holzspänen 6,5 kg reiner Alkohol gewinnen. *Tf.*

C. F. Crofs, E. J. Bevan and C. Beadle[1]). The natural oxycelluloses. — Studien an der Gerstenpflanze ergaben Folgendes: Das permanente Gewebe enthält ab initio viel Oxycellulosen. Die Furfuroide sind hauptsächlich in der Zellsubstanz localisirt. Während des lebhaftesten Wachsthums betragen die Gewebsfurfuroide 90 bis 95 Proc. der Gesammtfurfuroide. Die Zusammensetzung des permanenten Gewebes einer Pflanze ist constant und unabhängig von den Bedingungen der Cultur. Das reife Stroh liefert 12 bis 15 Proc. Furfural und eben soviel liefert die aus diesem Stroh durch Behandeln mit Natronlauge isolirte Cellulose. Reine, gebleichte Strohcellulose löst sich in Schwefelsäure vom spec. Gewicht 1,62 auf, beim Verdünnen mit Wasser fällt Cellulosehydrat heraus, welches nur sehr wenig Cellulose liefert, dagegen wird aus der gelöst gebliebenen Substanz viel Furfural erhalten. Von dieser gelösten Substanz bildet ein Theil mit Baryum eine unlösliche Verbindung; demnach liefert die Einwirkung der Schwefelsäure folgende drei Substanzen: Cellulosehydrat, eine wasserlösliche Substanz, die eine unlösliche Baryumverbindung bildet und eine wasserlösliche Substanz, die sich nicht mit Baryum verbindet. Die löslichen Spaltungsproducte zeigen gegen Fehling'sche Lösung (Dextrose = 100 gesetzt) ein Reductionsvermögen von 30,6, sie liefern ein bei 154° schmelzendes Osazon, beim Oxydiren mit Kaliumpermanganat viel Essigsäure. Die Cerealcellulosen und die

[1]) Amer. Chem. Soc. J. 18. 8—21.

Producte ihrer Hydrolyse geben beim Kochen mit den Lösungen von Anilinsalzen eine rosenrothe Färbung. Nach den bisherigen Untersuchungen kommt dem Gersten- und Weizenstroh folgende Zusammensetzung zu:

Lignocellulosen	33	Proc.
Resistente Cellulose	25	„
Hemicellulosen	21	„
Pentosane	21	„

Ld.

Em. Bourquelot und H. Hérissey. Ueber die Hydrolyse der Melecitose durch lösliche Fermente[1]). — *Melecitose*, der Raffinose isomer, ist eine Hexotriose, $C_{18}H_{32}O_{16}$, schmilzt bei 148° und giebt die Rotation $[\alpha]_D = + 88,15^0$, ohne Birotation zu zeigen. Die nicht reducirende Lösung dieses Zuckers wurde mit einem Auszuge von Aspergillus niger versetzt und steril gehalten. In erster Phase soll unter Abnahme der Rotation und Eintreten von Reductionswirkung Spaltung in *Glucose* und Turanose bewirkt werden, welche letztere ohne Wirkung des Pilzfermentes weiter zu Glucose hydrolysirt wird. *Mr.*

Pentosane.

A. Herzog. Beiträge zur Kenntnifs der Verholzung von pflanzlichen Faserstoffen[2]). — Es wurde der Grad der Verholzung der einzelnen Spinnfasern durch die Ermittelung der Methylzahlen nach Zeisel[3]), Benedikt, Bamberger[4]) und Grüfsner[5]) bestimmt. Die gewonnenen Resultate waren folgende:

Fasergruppe	Faserstoff	Wasser in Procent.	Methylzahl bezogen auf bei 100° getrocknete Substanz	Lignin in Procent. der bei 100° getrockneten Substanz
Haarbildungen	Baumwolle, Goss. barbadense Sea Island	7,40	—	—
	Pflanzendune, Bombax speciosa	6,77	6,87	12,99
	Pflanzenseide, Calotropis gigantea	6,68	8,18	15,46
	Rohrkolbenwolle, Typha angustifolia	7,07	9,57	18,08

[1]) Chem. Centr. 68, I, 30; J. Pharm. Chim. [6] 4, 385—387. — [2]) Chemikerzeit. 20, 461. — [3]) JB. f. 1885, S. 1955 f. — [4]) JB. f. 1890, S. 2555. — [5]) JB. f. 1889, S. 2450.

Fasergruppe	Faserstoff	Wasser in Procent.	Methylzahl bezogen auf bei 100° getrocknete Substanz	Lignin in Procent. der bei 100° getrockneten Substanz
Monocot. Baste	Manilla, Musa textilis, gehechelt	7,81	15,92	30,11
	Pite, Agave americana, gehechelt	7,10	8,47	16,02
	Aloë, Aloë perfoliata, gehechelt	7,90	9,11	17,22
	Coïr (Cocos), Cocos nucifera . .	7,36	22,00	41,59
	Tillandsia, Tillandsia usneoïdes	8,10	11,18	21,13
Dicotyle Baste	Nessel, Urtica dioica, gebleicht	8,15	—	—
	Chinagras, Boehmeria nivea . .	7,84	0,77	1,46
	Jute, Corchorus capsularis, ordinärste Sorte	8,06	21,30	40,26
	Papiermaulbeerbaum, Morus papyrifera	6,03	2,51	4,74
	Flachs, Lin. usitatissimum, ordinärer russ., schlecht geröstet, gebrochen	8,40	0,49	0,92
	Flachs, Courtray (belgischer), gehechelt	8,71	—	—
	Hanf, Cannabis sativa, italienischer, gehechelt	7,93	2,82	5,33
	Hanf, polnischer, gehechelt . .	8,20	2,89	5,46

Sd.

E. Comboni. Gegenwart und Bestimmung der Pentosane in der Traube und ihren Producten[1]. — Die auf Pentosane zu prüfenden Producte destillirt Verfasser mit Salzsäure (1,06) aus einem Oelbade bei 150° so lange, bis das Destillat kein Furfurol mehr erkennen läfst. Es wird dann das Destillat mit kohlensaurem Natrium neutralisirt, mit Essigsäure angesäuert und mit Phenylhydrazin gefällt. Aus den tabellarisch zusammengestellten Versuchsresultaten geht hervor, dafs die Pentosanmenge in den einzelnen Traubentheilen verschieden ist. Die meisten Pentosane sind im Samen, die wenigsten im Moste enthalten. Das Aussehen der Phenylhydrazinniederschläge ist verschieden je nach den angewandten Producten. Die verschiedenen Mengen der Pentosane in den verschiedenen Weinen scheinen vor Allem von der mehr oder minder langen Berührung des Mostes mit den festen Traubentheilen während der Gährung abzuhängen. Weinessig, Nachwein und Trockenbeerenwein enthalten sehr geringe Mengen von Pento-

[1]) Staz. sperim. agrar. ital. 29, 815—821; Ref.: Chem. Centr. 68, I, 207.

sanen. Den geringen Gehalt der Trockenbeerenweine glaubt Verfasser darauf zurückzuführen, dafs zur Fabrikation derselben sehr wenig Trauben verwendet werden. *Tr.*

Gummi, Schleime, Humus.

Maxwell. Organische Nichtzuckerstoffe im Rohrsaft[1]). — Aus dem rohen „Gummi“ der Zuckerfabrikation wurden drei Körpergruppen isolirt. Alle drei sind zusammengesetzt aus glycosebildenden Körpern in Verbindung mit einer mehr oder weniger unlöslichen Modification von Cellulose. Weitere Untersuchungen ergaben, dafs das „Gummi“ ein Gemenge von vegetabilischem Schleim und vegetabilischem Gummi ist. Die Schleime liefern beim Kochen mit verdünnten Säuren meist Glycose und Cellulose. Die in geringerer Menge vorhandenen wahren Gummiarten liefern hauptsächlich Pentosezucker. *Tf.*

G. Niviere et A. Hubert. La gomme contenue dans le vin[2]). — Nach Pasteur und Béchamp soll das im Wein enthaltene Gummi dieselbe Zusammensetzung wie das arabische Gummi haben. Dieses ist jedoch nicht der Fall. Während ersteres durch Oxydation mit Salpetersäure 70,75 Proc. Schleimsäure giebt, giebt letzteres nur rund 35 Proc. Ferner wird ersteres durch Kochen mit Schwefelsäure in Galactose und durch Behandlung mit reducirenden Mitteln in Dulcitol übergeführt, letzteres dagegen in Arabinose bezw. Arabinol. Das Gummi des Weines wird man aus *n* Mol. Galactose durch Wasserentziehung herstellen können; es hat ähnliche Eigenschaften wie das Dextrin, aber ein schwächeres Drehungsvermögen (+ 23); es ist Frémy's Pectin ähnlich und verhält sich mit diesem zur Galactose, wie Dextrin zur Glycose. Weine können zwei Arten Gummi enthalten, das bereits in der Traube vorhandene Gummi und ferner ein bei schlechter Gährung entstehendes Gummi; letzteres, von Maumené Viscose genannt, wird aus *n* Mol. Lävulose durch Wasseraustritt erhalten. Zur Bestimmung der beiden Gummiarten entfärbt man den Wein, fällt das Gummi mit Alkohol und polarisirt eine Lösung derselben. Darauf versetzt man die Lösung mit Eisenchlorid, wodurch das natürliche Gummi gefällt wird, und polarisirt das Filtrat von neuem. Die Differenz beider Polarisationen ergiebt das natürliche Gummi. *Hf.*

---

[1]) Ref.: Dingl. pol. J. 300. 299. — [2]) Rev. intern. falsif. 9, 48.

S. W. Johnson. Composition of wood gum[1]). — Für das *Xylan* wurde bisher die Formel $C_6H_8O_4$ angenommen; neue Analysen der mit aller Sorgfalt rein dargestellten Substanz, bei denen die durch Feuchtigkeit verursachten Fehler ausgeschlossen wurden, führten zu der Formel $C_5H_8O_4$. *Holzgummi* und *Birkenholz* lieferten bei der Analyse Zahlen, welche der Formel $C_4H_6O_3$ entsprechen. Aus dem sogenannten *vegetabilischen Elfenbein* von der Frucht von *Phytelephas* wurde ein Holzgummi dargestellt, welches *Mannan* ist, dem eine geringe Menge einer kohlenstoffärmeren, in alkalischen Laugen löslichen Substanz begemengt zu sein scheint. *Ld.*

J. Kinoshita. Ueber das Vorkommen von zwei Arten Mannan in der Wurzel von Conophallus konyaku[2]). — Diese Wurzel enthält ein lösliches und ein unlösliches *Mannan*, durch Ausziehen mit heifsem Wasser werden die beiden getrennt, aus der Lösung fällt Alkohol das lösliche Mannan, das, bei 100° getrocknet, unlöslich wird. Der nach der Extraction mit heifsem Wasser bleibende Rückstand der Wurzel liefert beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure nur Mannose. *Ld.*

K. Yoshimura. Bemerkungen über die chemische Constitution einiger Schleimsubstanzen[3]). — Der *Schleim* von *Sterculia platanifolia* besteht aus *Araban* und etwas *Galactan*, der von *Colocasia antiquorum* wahrscheinlich aus einem Polyanhydrid von d-Glucose, der von *Opuntia* und *Vitis pentaphylla* hauptsächlich aus *Araban*, der von *Oenothera Jaquini* und *Kadzura japonica* aus *Galactan* und *Araban*. *Ld.*

H. Ritthausen. Ueber Galactit aus den Samen der gelben Lupine[4]). — Aus dem weingeistigen Extracte der gelben Lupinen hat Ritthausen eine farblose, in sechsseitigen Blättchen krystallisirende Substanz gewonnen, die er Galactit nennt. Diese Substanz ist optisch inactiv, stickstofffrei, nach der Formel $C_9H_{18}O_7$ zusammengesetzt und liefert beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure Galactose. Vgl. auch diesen JB., S. 182. *Ld.*

Stefan Benni. Ueber die Entstehung des Humus[5]). — Nach Behandlung der einschlägigen Literatur theilt Benni die Ergebnisse seiner eigenen Untersuchungen mit, aus denen er folgende Schlüsse zieht. 1. Der Humificationsprocefs ist eine langsame Oxydation. 2. Die humusliefernden Substanzen sind

---

[1]) Amer. Chem. Soc. J. **18**, 214—222. — [2]) Chem. Centr. **67**, I, 45; College of Agriculture Bulletin **2**, 205—206. — [3]) Chem. Centr. **67**, I, 46; College of Agriculture Bulletin **2**, 207—208. — [4]) Ber. **29**, 896—899. — [5]) Chem. Centr. **68**, I, 31; Zeitschr. Naturw. **69**, 145—176.

thierische und pflanzliche Eiweifsstoffe, Kohlenhydrate (Cellulose ausgenommen) und einige Pflanzensäuren. 3. Die Cellulose ist die Quelle für die bei jeder pflanzlichen Humusbildung stattfindende Methan- und Kohlensäureentwickelung. 4. Humus ist demnach ein Gemisch von Oxydationsproducten der Eiweifsstoffe, Kohlenhydrate und Pflanzensäuren. 5. Das erste Oxydationsproduct der humusliefernden Substanzen ist die Huminsäure; die Eiweifsstoffe liefern stickstoffhaltige Huminsäure, Kohlenhydrate und Pflanzensäuren stickstofffreie. Beide Huminsäuren verhalten sich gleich und sind deshalb, aus natürlichem Humus dargestellt, von einander nicht zu trennen; darauf beruht das Schwanken des Stickstoffgehaltes der natürlichen Huminsäuren. Der Stickstoffgehalt richtet sich nach dem Verhältnifs der Eiweifsstoffe zu den stickstofffreien humusliefernden Substanzen. 6. Bei weiterer Oxydation geht die Eiweifshuminsäure direct in unlösliches Humin über, die stickstofffreie Huminsäure wird zuerst in Hymatomelansäure umgewandelt und geht erst dann in Humin über. 7. Das letzte Humificationsstadium ist der Zerfall des Humins in Kohlenstoff und flüchtige, in Wasser lösliche Säuren. *Ld.*

Aromatische Reihe.

Allgemeines.

Die heutigen Richtungen in der Herstellung künstlicher Arzneimittel [1]). — Die systematische Forschung nach künstlichen Arzneimitteln hat zu verschiedenen Resultaten geführt. Nach Merk [2]) liefert Formaldehyd mit Gerbstoffen wohl charakterisirte Condensationsproducte, so mit Gallusgerbsäure das Tannoform, $CH_2(C_{14}H_9O_9)_2$, röthliches Pulver, sich bei 230° zersetzend, in Alkohol und Alkalien löslich. Aehnliche Körper liefern die anderen Gerbsäuren. Aloin liefert den Körper $CH_2(C_{17}H_{16}O_7)_2$, in den meisten Lösungsmitteln, aufser Natronlauge, unlöslich. Veratrol entsteht aus Halogenalkohol und Guajacol; Flüssigkeit, siedet bei 205 bis 206°, löslich in Alkohol, Aether und fetten Oelen. Halogenalkylen liefert den Guajacolalkylenäther, $C_{2n}H_{2n}(OC_6H_4OCH_3)_2$. Der Methylenäther ist flüssig, stark nach Vanille riechend; der

1) Deutsche Chemikerzeit. **11**, 125. — 2) Merk's Bericht über das Jahr 1895.

Aethylenäther bildet gelbliche Nadeln vom Schmelzpunkt 136 bis 137°. Der Trimethylenäther schmilzt bei 116 bis 118°. *Ldt.*

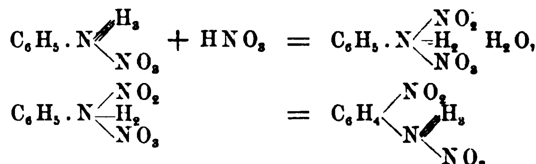
Oechsner de Coningk. Isomerie in der aromatischen Reihe[1]). — Im Anschlufs an die in den Jahren 1892 bis 1895 von ihm ausgeführten Untersuchungen über die *Isomerie in der aromatischen Reihe* wies Oechsner de Coningk nach, dafs man durch Vergleichung der Siede- und Schmelzpunkte der aromatischen Verbindungen zu dem gleichen Schlufs wie früher kommt, dafs die isomeren Verbindungen sich immer zwei und zwei gleichen. So siedet von den Dichlorbenzolen die Orthoverbindung bei 179°, die Metaverbindung bei 172° und die Paraverbindung bei 173°. Von den Chlornitrobenzolen siedet die Orthoverbindung bei 243°, die Metaverbindung bei 233° und die Paraverbindung bei 242°. Von den Chlortoluolen sieden die Ortho- und die Metaverbindung bei 156 bis 157°, die Paraverbindung siedet bei 160 bis 161°. Man ersieht aus diesen drei Reihen, dafs das Metaisomere bald dem Paraisomeren und das Orthoisomere bald dem Metaisomeren und bald dem Paraisomeren gleicht. Bezüglich der Schmelzpunkte wies Verfasser darauf hin, dafs bei den Nitrobrombenzolen die Orthoverbindung bei 41°, die Metaverbindung bei 56° und die Paraverbindung bei 126 bis 127° schmilzt. Bei den Diphenolen schmilzt das Orthoisomere bei 104°, das Metaisomere bei 110° und das Paraisomere bei 169°, und von den Oxybenzoësäuren schmilzt die Orthosäure bei 155,5°, die Metasäure bei 200° und die Parasäure bei 210°. *Wt.*

Th. Bokorny. Toxikologische Notizen über o- und p-Verbindungen[2]). — Durch Versuche an Algen und niederen Thieren stellte Verfasser fest, dafs öfters o- und p-Verbindungen sich in ihrer Giftigkeit sehr von einander unterscheiden. So übertreffen p-Nitrophenol, p-Nitrotoluol, p-Bromtoluol, p-Toluidin und wohl auch p-Anisidin die entsprechenden o-Verbindungen an Giftigkeit, dagegen o-Nitrobenzaldehyd, o-Oxybenzaldehyd und o-Phenylendiaminchlorhydrat die betreffenden p-Verbindungen. Zuweilen besteht auch kein Unterschied in dem Grade der Giftigkeit zwischen o- und p-Verbindung, so beispielsweise beim o- und p-Dimethyltoluidin, beim o- und p-Xylenol und beim o- und p-Kresol. 0,1 proc. Lösungen von m- und p-Nitranilin erwiesen sich schwach giftig, während derartige Lösungen von o- und p-Nitrozimmtsäure, sowie von m- und p-Oxybenzoësäure nach vorangegangener Neutralisation kaum mehr als Gifte zu bezeichnen

[1]) Compt. rend. 122, 736—737. — [2]) Pflüger's Arch. 64, 306—312.

sind. — Auffallend grofs ist die Giftigkeit des o-Phenylendiaminchlorhydrates und des Bromtoluols. *Rh.*

W. Vaubel. Der Benzolkern. VI[1]). — Verfasser giebt eine Reihe von Beispielen für das bei der Substitution unter bestimmten Verhältnissen beobachtete Auftreten von m- statt o- und p-Verbindungen und erklärt diese Erscheinungen durch die von ihm früher angegebene Benzolconfiguration[2]). So entsteht z. B. nach Hafner[3]) beim Nitriren des Anilins in Schwefelsäure um so reichlicher die m-Verbindung, je mehr Schwefelsäure zugegen ist, und bei sehr grofsem Ueberschufs fast ausschliefslich. Hafner erklärte diese Erscheinung dadurch, dafs die Säure bestrebt sei, den anderen negativen Substituenten in die m-Stellung einzuführen, da das an die Amidogruppe gebundene Molekül eine feste Stellung im Benzolkern einnehme. Diese Erklärung ist nach Verfasser nicht zutreffend, da ja schon bei Anwesenheit einer geringen Menge Säure es nicht mehr die Amidogruppe sei, welche orientirend wirke, sondern die Gruppe $-N\begin{smallmatrix}H_3\\S\end{smallmatrix}$ (S = Säureradical). Auch könne diese Erklärung nicht für die Nitrirung des Anilins in wässeriger Lösung, wobei ebenfalls vorwiegend die m-Verbindung entsteht, richtig sein. Verfasser nimmt mit Bamberger[4]) an, dafs vor der Substitution im Kern eine Anlagerung des Substituenten an die Amidogruppe stattfindet, wie folgende Gleichungen ausdrücken:



Nach der vom Verfasser angegebenen Benzolconfiguration vermag die Amidogruppe durch eine einfache Drehung den betreffenden Substituenten nach o- oder p-Stellung zu versetzen. Die Anwesenheit einer gröfseren Säuremenge soll diese Drehung jedoch erschweren, auch können diese widerstrebenden Moleküle aus Wasser bestehen. Deshalb wird unter solchen Verhältnissen die Substitution leichter in m-Stellung stattfinden, da alsdann nur eine kaum merkliche Drehung nothwendig ist. Ferner betrachtet Verfasser das auffallende Verhalten einiger m-Verbindungen. Z. B.

---

[1]) J. pr. Chem. [N. F.] 53, 241—245. — [2]) Daselbst 44, 137—149. — [3]) Ber. 22, 2902. — [4]) Ber. 28, 399.

geben das m-Nitrodimethylanilin, die m-Sulfo- und Disulfosäure des Dimethylanilins mit Diazolösungen keine Farbstoffe, was in folgender Weise erklärt wird. Vor der Substitution findet eine Anlagerung an die Amidogruppe statt, diese Anlagerung kann jedoch nach der vom Verfasser angenommenen Benzolconfiguration durch Substituenten in der m-Stellung verhindert oder erschwert werden, wodurch dann eine Substitution im Kern nur schwer oder gar nicht stattfindet. Auch den bei der erschöpfenden Chlorirung der Benzolkohlenwasserstoffe beobachteten Thatsachen wird nach dem Verf. seine Anschauung über die Configuration des Benzols gerecht. *Th.*

W. Vaubel. Der Benzolkern VII [1]). — Mit den früher aufgestellten Configurationen des Benzolkerns [2]) stehen in Uebereinstimmung die Erscheinungen bei der Reduction verschiedener Nitro- und Dinitrobenzolcarbonsäuren. Es findet Abspaltung von CO_2 nicht statt, wenn sich eine Nitro- oder Carboxylgruppe in m-Stellung zu CO_2H befindet, wobei jedoch der schützende m-Substituent zur anziehenden Nitro- bezw. Aminogruppe in p-Stellung sich befinden mufs. Eine Abspaltung von CO_2 tritt nur ein, wenn sich zwei negative Gruppen (CO_2H und NO_2) in den o-Stellungen oder in o- und p-Stellung zur Carboxylgruppe befinden. Auch das Verhalten des asymm. m-Xylidins bei der Bromirung wird als Bestätigung der Richtigkeit der erwähnten Benzolfiguration angeführt, in gleicher Weise die Zersetzlichkeit der Phenolcarbonsäuren bei Gegenwart aromatischer Basen. *Hr.*

Kohlenwasserstoffe.

N. Zelinsky und A. Generosow [3]). Untersuchungen in der Hexamethylenreihe. Synthese von Heptanaphten. — Als Ausgangspunkt zur Darstellung des Heptanaphtens diente Verfassern die Methylpimelinsäure, welche sie synthetisch durch Einwirkung von Trimethylenbromid auf Natriumcyanpropionsäureester, darauf folgende Umsetzung des entstandenen Esters mit Natriummalonsäureester und Verseifung des schliefslich erhaltenen synthetischen Esters bereiteten. Zu 197 g Trimethylenbromid wird allmählich eine Lösung von 22 g Natrium und 124 g α-Cyanpropionsäureester in 240 g absolutem Alkohol zugegeben, nach Beendigung der spontan

---

[1]) J. pr. Chem. [2] 53, 549—557. — [2]) Daselbst 44, 137—149. — [3]) Ber. 29, 729—733.

unter bedeutender Wärmeentwickelung eintretenden Reaction der Alkohol abdestillirt und das zurückgebliebene Oel durch Absaugen vom gebildeten Bromnatrium getrennt. Das Oel destillirte nach dem üblichen Waschen und Trocknen der Hauptmenge nach unter 13 mm bei 160 bis 163° und besafs die erwartete Zusammensetzung $C_9H_{14}BrNO_2$. Für die weitere Verarbeitung wurde daher nur der unter 160° siedende Antheil des Reactionsproductes durch Fractioniren im Vacuum entfernt, und der Rückstand (141 g) gleich zu einer Lösung von 22 g Natrium und 95 g Malonsäureester in 240 g Alkohol gegeben. Die Reaction wurde auf dem Wasserbade in $1^1/_2$ Stunden beendet, das Reactionsproduct in der üblichen Weise aufgearbeitet und unter 15 mm fractionirt destillirt. Der über 170° siedende Rest (90 g) besafs die erwartete Zusammensetzung $C_{16}H_{25}NO_6$ und wurde daher sogleich mit dem doppelten Volum Schwefelsäure (1:1) verseift. Die entstandene Säure wurde mit Aether extrahirt, gewaschen und getrocknet und destillirte unter 15 mm ohne Zersetzung bei 223 bis 224° als farblose, dicke, bald krystallinisch erstarrende Flüssigkeit (44 g). Die aus Wasser umkrystallisirte α-Methylpimelinsäure schmilzt bei 57 bis 58° und hat die Dissociationsconstante $K = 0{,}00315$. Durch Destillation von 42 g Säure mit 110 g Aetzkalk aus einer Retorte in kleinen Portionen wurden 25 g an Methylhexamethylenketon, $C_7H_{12}O$, erhalten. Dieses siedet nach dem Trocknen über wasserfreiem Kupfersulfat und wiederholtem Destilliren bei 165 bis 166° unter 770 mm und ist eine farblose, erfrischend riechende Flüssigkeit vom spec. Gewicht 0,9246, welche mit Natriumbisulfit leicht eine Doppelverbindung giebt. Die in üblicher Weise durch Einwirkung von Natrium auf die wässerig-ätherische Lösung des Ketons ausgeführte Reduction lieferte den Alkohol $C_7H_{14}O$ (10,5 g aus 15 g Keton) vom Siedep. 168 bis 169° und dem spec. Gewicht 0,9225 bei 17°. Zur weiteren Reduction wurde der Alkohol (10 g) mit dem zehnfachen Volum Jodwasserstoffsäure (spec. Gewicht 1,96) bei 230° einige Stunden im Rohr erhitzt, das Reactionsproduct, eine wasserklare, leichte, ölige Flüssigkeit, der Reihe nach mit Alkali, concentrirter Schwefelsäure, concentrirter Salpetersäure gewaschen, mit Chlorcalcium getrocknet, über Natrium erhitzt und fractionirt. Der so erhaltene Kohlenwasserstoff (3 g), C_7H_{14}, Methylhexamethylen, Heptanaphten, siedet unter 744 mm bei 101 bis 102°, hat das spec. Gewicht 0,7647 und das Lichtbrechungsvermögen $n = 1{,}4205$ bei 18° und zeigt reinen Naphtageruch. Durch Einwirkung von Brom und Aluminiumbromid entsteht Pentabromtoluol, welches in Alkohol fast unlöslich ist und

aus heifsem Benzol in feinen, weichen Nadeln vom Schmelzp. 279 bis 280° krystallisirt. Diese Reaction verläuft sowohl bei diesen, wie bei den anderen von den Verfassern synthetisch dargestellten Hexamethylenkohlenwasserstoffen so glatt, dafs für dieselbe $^1/_{10}$ g Kohlenwasserstoff ausreichend ist. Der Kohlenwasserstoff C_7H_{14} ist identisch mit dem Heptanaphten aus Naphta von Milkowsky und Markownikow und wahrscheinlich auch mit dem Hexahydrotoluol, welches Markownikow [1]) aus Suberyljodid durch Reduction mit Jodwasserstoffsäure erhalten hat, und stellt somit ein synthetisches Hexahydrotoluol dar. *Kp.*

N. Zelinsky und A. Reformatsky [2]). Untersuchungen in der Hexamethylenreihe. Synthese des Nononaphtens. — Durch Destillation des Kalksalzes der Trimethylpimelinsäure entsteht nach früheren Versuchen [3]) von Zelinsky das Trimethylketohexamethylen, durch dessen Reduction mit Natrium und wässerigem Aether der entsprechende Alkohol $C_9H_{18}O$ erhalten wurde. Dieser Alkohol liefert nun bei fortgesetzter Reduction den Kohlenwasserstoff C_9H_{18}, Trimethyl (1, 2, 5) -hexamethylen, welcher bei 142 bis 144° siedet, bei 18° das spec. Gewicht 0,7807 hat und eine klare Flüssigkeit von angenehmem reinem Naphta-Geruch darstellt. Bei der Einwirkung von Brom und Aluminiumbromid auf den Kohlenwasserstoff entsteht in quantitativer Ausbeute Tribrompseudocumol, $C_9H_9Br_3$, in weifsen, seidenartigen, biegsamen Nadeln, welche bei 226 bis 227° schmelzen, während Fittig 225 bis 226° als Schmelzpunkt angiebt. Aus der Bildung des Tribrompseudocumols geht hervor, dafs der in Rede stehende Kohlenwasserstoff mit Hexahydropseudocumol identisch ist. Dagegen erweist sich das von Markownikow und Oglobin sowohl, wie von Konowalow aus der kaukasischen Naphta isolirte Nononaphten, C_9H_{18}, vom Siedep. 135 bis 137° und dem spec. Gewicht 0,7647 bei 20° als ein Gemisch mehrerer isomeren Kohlenwasserstoffe, C_9H_{18}, von denen einer Hexahydropseudocumol ist. Denn das kaukasische Nononaphten lieferte nach den Angaben von Konowalow selbst bei wiederholter Bromirung mit Brom und Aluminiumbromid nur 7 Proc. an Tribrompseudocumol. Dagegen stellt das von den Verfassern erhaltene Hexahydropseudocumol ein synthetisches Nononaphten von bestimmter Structur vor. *Kp.*

Maurice Delacre. Étude de la synthèse du benzène par l'action du zink-éthyle sur l'acétophénone. [VI. Mittheilung [4])]. —

---

[1]) J. pr. Chem. 49, 431. — [2]) Ber. 29, 214—216. — [3]) Ber. 28, 2943. — [4]) Belg. Acad. Bull. 32, 446—467.

Delacre fand, dafs die Einwirkung von Kalilauge auf Dypnopinakon je nach Concentration sehr verschiedene Resultate liefert. Kocht man Dypnopinakon mit alkoholischem Kali von 1:10000 auf dem Wasserbade, so erhält man nach ziemlich mühevoller Reinigung neben unverändertem Pinakon ein diesem isomeres α-Homodypnopinakon, schwach gelbe Krystalle vom Schmelzp. 128°, das sich von dem Ausgangsproduct hauptsächlich durch sein Verhalten gegen Eisessig unterscheidet; während dieses in das entsprechende Pinakolin übergeführt wird, krystallisirt jenes unverändert aus. Es krystallisirt ebenso aus Essigsäureanhydrid und Acetylchlorid. Durch längeres Kochen erst wird es in das zugehörige α-Homopinakolin verwandelt. Mit etwas stärkerer alkoholischer Kalilauge, etwa 1:1000, bildet sich das Dypnopinakon aus dem Isomeren wieder zurück, doch geht die Reaction meist weiter, da das Dypnopinakon leicht in sein α-Isodypnopinakolin übergeht. Das so regenerirte Dypnopinakon schmilzt etwas höher als das gewöhnliche, nämlich bei 162,5°, ist aber doch mit diesem in jeder Beziehung vollkommen identisch. Das Homopinakon liefert mit Eisessig und Salzsäure ein Gemisch verschiedener Pinakoline und Pinakolene. Phosphortrichlorid führt zum entsprechenden Pinakolin und Zinkäthyl zu Acetophenon, verschiedenen flüssigen Producten und einer unlöslichen, bei 263 bis 265° schmelzenden Substanz. Um zum α-Homodypnopinakolin zu gelangen, mufs man zwei Tage mit Eisessig kochen. Es entspricht der Formel $C_{32}H_{26}O$ und schmilzt bei 168°. Es ist unlöslich in Benzol, aus seinen Lösungen in Eisessig etc. fällt es immer plötzlich in Masse aus, so dafs es leicht Unreinigkeiten, Isomere etc. enthalten kann. Es wurde jedoch als chemisches Individuum bewiesen durch seine Reaction mit Zinkäthyl, die einen einzigen Alkohol liefert, dadurch, dafs alle Homopinakone verschiedener Herstellung und Reinigung dasselbe Product vom Schmelzp. 168° bilden, dafs es durch Kochen mit Eisessig nicht verändert wird etc. Alkoholisches Kali führt es in das isomere α-Isodypnopinakolin über. Einwirkung von Zinkäthyl bei Wasserbadtemperatur führt zum Homodypnopinakolinalkohol, $C_{32}H_{28}O$, neben etwas Triphenylbenzol. Er krystallisirt mit 1 Mol. Alkohol in grofsen Tafeln, alkoholfrei aus Ligroin bildet er Nadeln vom Schmelzp. 128,5°. Acetylchlorid wirkt auf den Alkohol in zwei Phasen. Zuerst entsteht unter Rothfärbung des Gemisches das Monoacetat, Nadeln vom Schmelzp. 152 bis 153°. Bei weiterem Erhitzen entstehen zwei Körper vom Schmelp. 178 und 179 bis 180°, die beide dieselbe Zusammensetzung haben, aber verschieden sind. Durch längeres

Erhitzen auf 200° geht der Alkohol glatt über in einen Kohlenwasserstoff und Benzaldehyd. Der Kohlenwasserstoff bildet perlmutterglänzende Blättchen, schmilzt bei 98° und besitzt die Formel $C_{25}H_{22}$. Das isomere β-Homodypnopinakon entsteht beim längeren Kochen des α-Körpers in 3,5 proc. Alkohol. Es schmilzt bei 172° und ist in chemischer Beziehung dem α-Körper aufserordentlich ähnlich, mit Acetylchlorid dagegen liefert es nicht das entsprechende Pinakolin, sondern das α-Pinakolin, und mit alkoholischem Kali das β-Isodypnopinakolin. *Ldt.*

Fr. Heusler[1]) berichtete über die Entfernung des Thiophens aus dem Benzol mittelst Aluminiumchlorid, indem er sich jetzt mit Haller und Michel in Uebereinstimmung befindet, bezw. der Möglichkeit, das Thiophen aus dem Benzol mittelst Aluminiumchlorid vollständig zu entfernen; er hat in seinen Versuchen ein stark thiophenhaltiges Benzol (120 ccm) durch Erhitzen mit Aluminiumchlorid (5,8 g) und ein Rohbenzol (120 ccm), aus oberschlesischen Kokereigasen gewonnen, durch Erwärmen mit Aluminiumchlorid (9 g) je 9 Stunden am Rückflufskühler und Abdestillation unter Feuchtigkeitsabschlufs, ohne vorhergehendes Decantiren vollständig thiophenfrei erhalten. Bei der Reaction entsteht zunächst ein Zwischenproduct, welches in Benzol löslich, von Wasser leicht unter Rückbildung von Thiophen zersetzt wird. Dagegen wird beim Xylol in Folge der höheren Reactionstemperatur das Zwischenproduct bei der Einwirkung von Aluminiumchlorid auf Thioxen quantitativ zersetzt, so dafs das decantirte Xylol mit Wasser versetzt werden kann, ohne dafs Thioxen zurückgebildet wird. *Cr.*

Haller und E. Michel[2]) berichteten über eine Methode zur Reinigung von thiophenhaltigen Kohlenwasserstoffen mit Hülfe von Chloraluminium, besonders über die Reinigung von Benzol und Toluol. Die Menge des zu diesem Zwecke angewandten Chloraluminiums war von dem Reinheitsgrade des Benzols abhängig; kleine Mengen Thiophen lassen sich entfernen durch Erhitzen des Benzols mit 0,5 bis 1 Proc. Chloraluminium, während Benzol von geringerer Reinheit 4 bis 5 Proc. Chloraluminium fordert; man versetzt das, so weit möglich, wasserfreie Benzol mit trockenem Chloraluminium und erhitzt am Rückflufskühler 1/2 Stunde; dann wird abdestillirt, mit Soda gewaschen und über Chlorcalcium getrocknet. Das Product giebt keine Indopheninreaction und giebt mit Schwefelsäure keine Bräunung. Thiotolen-

[1]) Zeitschr. angew. Chem. 1896, S. 750. — [2]) Bull. soc. chim. 15, 1065.

haltiges Toluol wird in derselben Weise gereinigt, giebt aber geringere Ausbeute, da das Chloraluminium ein tieferes Eingreifen zeigt. *Cr.*

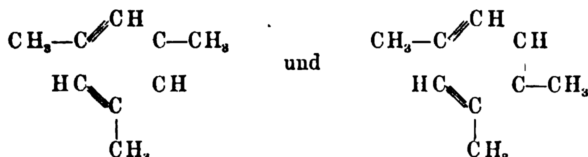
Ad. Lucas. Vicinales Trimethylbenzol als Begleiter des synthetischen Mesitylens[1]). — Das aus reinstem, mittelst der Bisulfitverbindung gereinigtem Aceton durch Schwefelsäure erhaltene, bei 160 bis 170° übergehende Mesitylen wurde mit Acetylchlorid in Keton übergeführt und dieses zu Glyoxylsäure oxydirt. Die aus dieser erhaltene Trimethylbenzoësäure erwies sich nicht als einheitlich. Die Trennung gelang gemäfs der V. Meyer'schen Regel durch Esterificirung, wobei die Mesitylencarbonsäure als diorthosubstituirte Säure frei von Isomeren zurückblieb. Die esterificirte Säure erwies sich als ein Gemenge von Prehnitylsäure[2]) und wenig α-Isodurylsäure[3]). Beide müssen aus dem vicinalen Trimethylbenzol hervorgegangen sein; im synthetischen Mesitylen ist also sicher Hemellithol enthalten, dagegen kein Pseudocumol, da Säuren, die sich von diesem ableiten, nicht aufgefunden wurden. Aehnliche Resultate ergab die Untersuchung des aus der Mesitylglyoxylsäure durch trockene Destillation neben den erwähnten Trimethylbenzoësäuren entstandenen Aldehyds. Nach Oximirung wurde aufser dem Mesitylantialdoxim vom Schmelzp. 124 bis 125° eine kleine Quantität eines bei 115° schmelzenden Aldoxims erhalten, welches nach Abscheidung aus seinem Chlorhydrat bei 168° schmolz. Das Aldoxim vom Schmelzp. 115° ist höchst wahrscheinlich Prehnitylantialdoxim, das Stereoisomere vom Schmelzp. 168° das Prehnitylsynaldoxim. Die Menge des im synthetischen Mesitylen enthaltenen Hemellithols wird auf 10 Proc. geschätzt. *Th.*

A. Hantzsch. Zur Synthese und Constitution des Benzols[4]). — Die von Lucas[5]) beobachtete Thatsache, dafs reines Aceton bei der Condensation durch Schwefelsäure neben Mesitylen eine erhebliche Menge Hemellithol, dagegen kein Pseudocumol liefert, giebt Anlafs zu folgenden Betrachtungen. Die Condensation des Acetons als solchen läfst sich bekanntlich nur so formuliren, dafs als einziges Product der symmetrische Kohlenwasserstoff resultirt. Nimmt man an, dafs sich nicht das Aceton condensirt, sondern dafs das aus diesem durch Wasserabspaltung hervorgegangene Allylen sich spontan polymerisirt, so läfst sich nach dem Verfasser die Bildung der beiden Trimethylbenzole unter einer bestimmten Annahme erklären. Nach der allbekannten

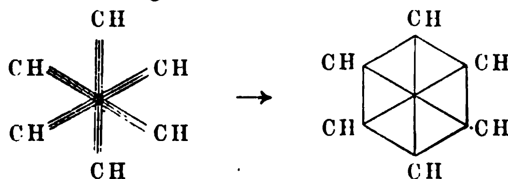
---

[1]) Ber. 29, 953—958. — [2]) Ber. 19, 1214. — [3]) Ber. 15, 1855. — [4]) Ber. 29, 958—960. — [5]) Siehe vorstehende Abhandlung.

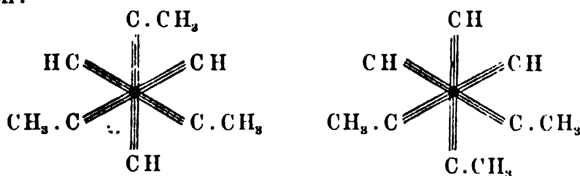
Formulirung soll der Benzolring durch peripherische Aneinanderlagerung der drei Acetylenmoleküle gebildet werden, so dafs für die Condensation des Allylens sich die Möglichkeit der Bildung des unsymmetrischen neben dem symmetrischen Trimethylbenzol ergiebt gemäfs folgendem Schema:



Die Beobachtung nun, dafs sich neben Mesitylen nicht Pseudocumol, sondern das Hemellithol bildet, dessen Entstehung nicht zu erwarten war, führt zu einer neuen Auffassung des Vorganges. Verfasser glaubt, dafs die Polymerisation der Acetylenderivate zu Benzolderivaten durch centrale Ineinanderlagerung und peripherische Ringschliefsung erfolgt. Die Bildung von Benzol aus Acetylen würde sich folgendermafsen darstellen:



Unter Zugrundelegung dieser Anschauung erklärt sich die Bildung des Mesitylens und Hemellithols aus Allylen, wie aus Folgendem ersichtlich:



Nicht möglich erscheint danach die Bildung von Pseudocumol. *Th.*

Victor Meyer und W. Molz[1]) berichteten über das *Mesitylen aus Aceton.* Da aus käuflichem Mesitylen beim Acetyliren mit 6 Gewichtstheilen Chloraluminium kein Monoketon sich isoliren liefs, wie es zu erwarten wäre, wenn dies „Mesitylen aus Aceton", wie Hantzsch[2]) annimmt, ein Gemisch von symmetrischem und einem anderen Trimethylbenzol, bestehe, untersuchten Meyer

[1]) Ber. 29, 2831. — [2]) Daselbst, S. 958.

und Molz die höher siedenden Antheile, welche beim Fractioniren des Mesitylens in der Fabrik von Dr. König in Leipzig erhalten werden; diese Antheile bestehen zum gröfsten Theile noch aus Mesitylen; kein *Hemellithol*[1]) (Siedep. 174°) wurde gefunden; die bei 171 bis 177° übergehende Fraction (6,6 g) lieferte bei dem Acetyliren Diacetomesitylen (6,5 g). Wenn bei der Einführung der Carboxylgruppe in Mesitylen etwas Hemellitholcarbonsäure entsteht, beruht dies auf einer Verschiebung der Methylgruppen bei der Carboxylirung. Das „Mesitylen aus Aceton" aber ist nach wie vor als ein einheitliches symmetrisches Trimethylbenzol anzusehen. *Cr.*

A. Lucas[2]) berichtete ebenfalls über das *Mesitylen aus Aceton;* er wies mit Sicherheit nach, dafs auch absolut reines Mesitylen durch Aluminiumchlorid und Acetylchlorid nicht nur in Mesitylmethylketon, sondern auch partiell in Ketone des Hemimellithols übergeführt wird. Auch wies er nach, dafs aus Aceton bei der Behandlung mit Schwefelsäure nach Fittig's Angaben als einziger Kohlenwasserstoff Mesitylen entsteht. Die höher siedenden Fractionen bestehen nur aus ungesättigten Verbindungen und enthalten kein Hemimellithol. Dabei wird die oben erwähnte Vermuthung von V. Meyer bestätigt. *Cr.*

S. Joukovsky. Action du bromure d'allyle et du chlorure d'octonaphtène sur les hydrocarbures aromatiques en présence du zinc[3]). — Bei der Einwirkung von Allylbromid auf Benzol bei Gegenwart von Zinkstaub wurde entgegen den Angaben von Choynacki[4]) kein Allylbenzol erhalten. Isolirt wurde Propylbenzol, Siedep. 156 bis 158°, und das Diphenylpropan, $CH_3 . CH(C_6H_5) . CH_2(C_6H_5)$, Siedep. 277 bis 280°, welches früher von Silva durch Einwirkung von Propylenchlorid oder Allylchlorid auf Benzol bei Gegenwart von Aluminiumchlorid dargestellt wurde. Unter gleichen Bedingungen lieferte Toluol das o-Methylpropylbenzol (Siedep. 180 bis 182°) und ein Ditolylpropan, $CH_3 . CH(C_6H_4CH_3) . CH_2 (C_6H_4CH_3)$. Bei der Einwirkung von Octonaphtylchlorid auf Benzol bei Gegenwart von Zinkstaub wurden drei Fractionen erhalten. Die bei 118 bis 119° und 122 bis 123° siedenden Antheile, entsprechend der Formel C_8H_{14}, sind die früher von Jakovkine[5]) untersuchten Octonaphtylene, die bei 262 bis 264° siedende Fraction besteht aus Dioctonaphtylen. Bei Ersetzung des Benzols

---

[1]) Ber. 29, 958. — [2]) Daselbst, S. 2884. — [3]) J. Soc. phys. chim. R. 27, 296; Ref.: Bull. soc. chim. [3] 16, 126—129. — [4]) Compt. rend. 76, 1412. — [5]) J. Soc. phys. chim. R. 16, 294.

durch Toluol wurde mit Sicherheit nur die Bildung von Octyltoluol, $C_6H_4<^{CH_3}_{C_8H_{17}}$, erkannt. Durch Oxydation desselben entstand Terephtalsäure. *Th.*

Max Weiler. Ueber die Entstehung von p-Tolylphenylmethan aus p-Bromtoluol und Natrium[1]). — Die von Jannasch und Weiler[2]) beobachtete Thatsache, dafs bei der Behandlung von Brommesitylen mit Natrium in ätherischer oder benzolischer Lösung zwei isomere Kohlenwasserstoffe von der Formel $C_{18}H_{22}$ gebildet werden, veranlafste Verfasser, zunächst die Einwirkung von Natrium auf reines p-Jod- und p-Bromtoluol näher zu untersuchen. Neben regenerirtem Toluol und dem festen p-Ditolyl wurde, wie schon früher von Zincke[3]), Longuinine[4]) und Döbner[5]) beobachtet war, ein flüssiger, bei 286 bis 293° übergehender Kohlenwasserstoff mit blauer Fluorescenz erhalten. Derselbe lieferte bei der Oxydation p-Toluylsäure, sowie ein Keton, dessen Oxim sich als das p-Tolylphenylketoxim erwies. Das p-Bromtoluol liefert also mit Natrium aufser dem p-Ditolyl noch das isomere p-Tolylphenylmethan. *Th.*

Max Weiler. Ueber die bei der Einwirkung von Natrium auf Brombenzol entstehenden hochmolekularen Kohlenwasserstoffe[6]). — Da, wie aus vorstehender Abhandlung hervorgeht, die Einwirkung von Natrium auf p-Bromtoluol nicht ausschliefslich im Sinne der Fittig'schen Synthese verläuft, hat Verfasser auch die Einwirkung von Natrium auf p-Brombenzol nochmals gründlich untersucht. Neben dem Hauptproduct (Diphenyl) wurde in erheblicher Menge isolirt ein bei 57,5 bis 58° schmelzender und bei 345° (corr.) siedender, in langen, dicken Prismen krystallisirender Kohlenwasserstoff, dessen Molekulargewicht durch Bestimmung der Gefrierpunktserniedrigung des Benzols zu 215, 217, 220 und 225 gefunden wurde. Die Mutterlauge desselben enthielt ein bei — 20° nicht erstarrendes Oel, welches bei 350 bis 360° (corr.) überging. Die von 346 bis 357° siedende Fraction ergab neben dem bei 58° schmelzenden Product eine kleine Quantität eines in feinen Blättchen krystallisirenden Körpers vom Schmelzp. 206 bis 209° (wahrscheinlich p-Diphenylbenzol). Die höheren Fractionen lieferten noch geringe Quantitäten folgender Körper: a) Krystalle vom Schmelzp. 167 bis 168° (Molekulargewicht gefunden zu 211, 209 und 214); b) Krystalle vom Schmelzp. 119 bis 119,5° (Pyra-

---

[1]) Ber. 29, 111—114. — [2]) Ber. 27, 2521. — [3]) Ber. 4, 396. — [4]) Daselbst, S. 514. — [5]) Ber. 9, 271. — [6]) Ber. 29, 115—118.

miden, Molekulargewicht gefunden zu 287, 279, 283 und 288); c) lange Nadeln vom Schmelzp. 196 bis 197° (Molekulargewicht gefunden zu 216, 217, 218, 218); d) kleine, concentrisch gruppirte Nadeln vom Schmelzp. 151 bis 152°. Aehnliche Beobachtungen sind schon öfter gemacht worden, so von Carstanjen[1]), Dreher und Otto[2]), Engelhardt und Latschinow[3]) und Osten[4]). Letzterer isolirte einen bei 194° schmelzenden Kohlenwasserstoff [identisch mit dem unter c)]. G. Schultz[5]) beobachtete aufser dem Diphenyl noch ein höher siedendes Oel, sowie Nadeln vom Schmelzp. 196° [identisch mit dem unter c)]. Die Analyse stimmte auf C_3H_2. Alle vom Verfasser erhaltenen Producte enthielten kein Brom, waren also wohl Kohlenwasserstoffe. Bei der Behandlung von p-Bromtoluol, sowie von Brommesitylen mit Natrium entstanden aufser den zu erwartenden Kohlenwasserstoffen [bezw. Isomeren davon[6])] ebenfalls höher siedende, noch nicht untersuchte Producte. Diese hochmolekularen Kohlenwasserstoffe entstehen nach Ansicht des Verfassers durch Verkuppelung mehrerer Benzolringe etwa in der Weise, dafs Diphenyl mit noch vorhandenem Brombenzol und Natrium unter Wasserstoffabspaltung in Reaction tritt. Der Wasserstoff würde in diesem Falle im Verein mit je einem Atom Natrium ein weiteres Molekül Brombenzol zu Benzol reduciren, was im Einklange mit der bei jeder Fittig'schen Synthese beobachteten Regenerirung des ursprünglichen Kohlenwasserstoffs steht. *Th.*

F. W. Chattaway and Evans. The Diphenylbenzenes. I. Metadiphenylbenzene[7]). — Aufser dem p-Diphenylbenzol ist noch das sog. Isodiphenylbenzol beim Durchleiten von Benzoldampf durch ein rothglühendes Rohr erhalten worden. Die Constitution des letzteren haben Verfasser durch Synthese ermittelt. m-Dichlorbenzol, welches auf Benzol bei Gegenwart von Aluminiumchlorid nur wenig reagirt, wurde mit Chlorbenzol in siedender Xylollösung der Einwirkung von metallischem Natrium unterworfen. Das so erhaltene Diphenylbenzol ist identisch mit dem Isodiphenylbenzol. Schmelzp. 84°, Siedep. bei 766 mm Druck 369°. *Th.*

O. Lohse. Versuche zur Combination von Benzophenonchlorid mit Benzol und Toluol und über Tetraphenyläthylen[8]). — Nach K. Weifse[9]) läfst sich durch Aluminiumchloridsynthese das

[1]) J. pr. Chem. **110**, 80. — [2]) Ann. Chem. **154**, 99. — [3]) Zeitschr. f. Chem. 1871, S. 259. — [4]) Ber. **7**, 173. — [5]) Ann. Chem. **174**, 228. — [6]) Vgl. vorstehendes Referat. — [7]) Chem. Soc. J. **69**, 980—985. — [8]) Ber. **29**, 1789. — [9]) Daselbst, S. 1402.

Triphenylcarbinolchlorid, $(C_6H_5)_3CCl$, mit Benzol etc. nicht zu Verbindungen des Tetraphenylmethantypus combiniren. Dasselbe findet nach des Verfassers Untersuchungen ebensowenig bei Anwendung des Benzophenonchlorids statt. Es läfst sich in letzterem Falle nur Triphenylmethan, -carbinol etc. nachweisen. Bei Anwendung von Zinkstaub statt Aluminiumchlorid entstehen Körper, die nach dem Typus des Tetraphenyläthylens zusammengesetzt sind. Man erhält drei Körper, die durch Krystallisation zu trennen sind. Der erste, in Aceton schwer lösliche Körper ist Tetraphenyläthylen, $(C_6H_5)_2C:C(C_6H_5)_2$ (analysirt); Schmelzp. 221°. Der zweite, in Alkohol schwerer lösliche Körper ist β-Benzpinacolin, $(C_6H_5)_3C.CO.C_6H_5$ (analysirt); Schmelzp. 180°. Identisch mit dem von Paal[1]) dargestellten. Zerfällt beim Kochen mit alkoholischer Kalilauge in Triphenylmethan und Benzoësäure. Der dritte, in Alkohol leichter lösliche Körper ist ein Gemenge aus α- und β-Benzpinacolin (analysirt). Zeigt constanten Schmelzp. 165°. *Th.*

V. Kaufmann. Ueber das Biphenylendiphenyläthen[2]). — Verfasser stellte das *Biphenylendiphenyläthen*, $(C_6H_4-, C_6H_4-)=C=C=(C_6H_5)_2$, nach der Gleichung: $(C_6H_4-, C_6H_4-)CH_2 + Cl_2C(C_6H_5)_2 = (C_6H_4-, C_6H_4-)=C=C(C_6H_5)_2 + 2HCl$ durch Condensation von Fluoren mit Benzophenonchlorid dar. Benzophenonchlorid und Fluoren wurden im molekularen Verhältnifs langsam im Paraffinbade auf 320 bis 330° erhitzt, die Schmelze noch circa fünf bis zehn Minuten bei dieser Temperatur erhalten und nach dem Erkalten mehrere Male aus Benzol umkrystallisirt. Man erhält das Biphenylendiphenyläthen auf diese Weise nach der Concentration der Benzollösung entweder in völlig farblosen Blättchen, oder in krystallbenzolhaltigen, sehr rasch verwitternden Nadeln; es schmilzt bei 229,5°, löst sich leicht in heifsem Benzol und Chloroform und ist in Alkohol, Aether und Ligroin sehr schwer löslich. Ist bei der Darstellung des Biphenylendiphenyläthens ein Ueberschufs von Fluoren vorhanden, so erhält man an Stelle desselben Dibiphenylenäthen. Kocht man eine heifs gesättigte, amylalkoholische Lösung von Biphenylendiphenyläthen drei bis vier Stunden mit Natriumamalgam im Ueberschufs, so erhält man *Biphenylendiphenyläthan*, welches aus Benzol in Gestalt von 2 Mol. Krystallbenzol enthaltenden, bei 217 bis 218° schmelzenden Blättchen krystallisirt. Beim Versetzen einer heifsen Benzollösung des Biphenylendiphenyläthens mit der berechneten Menge

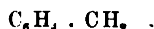
---

[1]) Ber. 17, 912. — [2]) Ber. 29, 73—76.

in wenig Benzol gelöster Pikrinsäure fällt die *Pikrinsäureverbindung des Biphenylendiphenyläthens* in schönen, gelben, bei 198° schmelzenden Nadeln aus. *Wt.*

Heinrich Klinger und Carl Lonnes. Ueber Diphenyldiphenylen- und Tetraphenylenäthylen [1]). — Die frühere [2]) Beobachtung, dafs die Lösungen und der Schmelzflufs des in festem Zustande fast farblosen Diphenyldiphenylenäthylens, $(C_6H_4)_2=C=C=(C_6H_5)_2$, intensiv citronengelb gefärbt sind, wurde von Kaufmann [3]), der den Kohlenwasserstoff darstellte, um festzustellen, ob er gefärbt sei oder nicht, nicht erwähnt. Verfasser haben deshalb noch einmal den Kohlenwasserstoff untersucht und festgestellt, dafs derselbe auch im reinsten Zustande intensiv gelb gefärbte Lösungen giebt und auch in dieser Beziehung das Mittelglied zwischen dem farblosen Tetraphenyläthylen und dem rothen Tetraphenylenäthylen ist. Letzteren erhielten sie bei der Reduction von Fluorentreton mit Zinkstaub und Acetylchlorid als Nebenproduct [4]). *Th.*

P. Schickler. Zur Kenntnifs eines neuen Kohlenwasserstoffs, $C_{14}H_{12}$ [5]). — Bei Versuchen, durch Einwirkung von P_2O_5 auf Benzyläthyläther unter Abspaltung von Aethylen und Wasser Stilben zu erhalten, wurde aus dem unter Anwendung von Benzol als Verdünnungsmittel resultirten Reactionsproduct ein bei 27 bis 28° schmelzender und bei 253 bis 254° siedender Kohlenwasserstoff isolirt, der auch bei Verwendung von Benzylalkohol und Benzyläther unter denselben Bedingungen entstand. Analyse, sowie Molekulargewichtsbestimmung führten zu der Formel $C_{14}H_{12}$. Von Reactionen sei erwähnt, dafs Brom nicht addirt wird. Versuche, die Constitution aufzuklären, blieben erfolglos. Nach dem Verfasser ist folgende Formel wahrscheinlich:

$C_6H_4 . CH_2$
$C_6H_4 . CH_2$. *Th.*

W. R. Hodgkinson. Fluoren und Acenaphten [6]). — Die gefärbten Substanzen, die aus Fluoren bei Oxydation neben Difluoryl und aus Acenaphten neben Acenaphtylen entstehen, erwiesen sich nicht als Kohlenwasserstoffe, sondern sie enthalten auch Sauerstoff. Die Art des Oxydationsmittels scheint für ihre Bildung gleichgültig zu sein; sie entstehen nicht nur mit Blei-

[1]) Ber. 29, 2157—2158. — [2]) Daselbst, S. 734. — [3]) Daselbst, S. 73. — [4]) Daselbst, S. 2152. — [5]) J. pr. Chem. [N. F.] 53, 369—374. — [6]) Chem. Centr. 67, II, 179; nach Chem. News 73, 254—255.

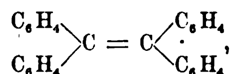
glätte, sondern auch fast allen anderen Oxyden, sogar mit Aetzkali, Natronkalk oder Doppelspath. Behandelt man dagegen Phenanthren, Naphtalin oder Anthracen auf analoge Weise, so können keine farbigen Producte erhalten werden. Fluoren und Acenaphten vertragen ohne Veränderung das Durchleiten durch rothglühende Platinröhren mit Wasserdampf, Wasserstoff oder Chlorwasserstoff. Die Isolation der Oxydationsproducte durch Sublimation gelingt nicht, da dabei Zersetzung eintritt, ebenso erlaubt die gleiche Löslichkeit mit den Kohlenwasserstoffen sowie das Verhalten gegen Pikrinsäure, womit beide Classen von Substanzen Niederschläge geben, eine Trennung nicht. Die Alkohol- und Chloroformlösungen zeigen starke Fluorescenz, die jedoch auf Zusatz von Sulfiten verschwindet. Das Oxydationsproduct aus Fluoren enthält 9 bis 10 Proc. O, das aus Acenaphten ergab 79,89 bis 80,41 Proc. C, 4,22 bis 4,51 Proc. H und 15,89 bis 15,08 Proc. O. Schwefel und Selen vermögen ähnliche Verbindungen einzugehen. Geschwefelte fluorescirende Körper erhielt Verfasser mit trockenem Natriumthiosulfat oder gewissen Metallsulfiden. Schwefel und Selen wirken auf die Kohlenwasserstoffe unter Entwickelung von Schwefel- resp. Selenwasserstoff, daneben entsteht aus Fluoren auch Difluoryl. Die Thioacenaphtenverbindung enthält 13,26 Proc. Schwefel. *Mr.*

C. Graebe und B. von Mantz. Ueber die Einwirkung von Brom, Chlor und Schwefel auf Fluoren[1]). — Brom tritt bei der Temperatur des schmelzenden Fluorens zwischen 115 bis 150° nur in die Phenylene; bei 200 bis 300° werden Methylenwasserstoffe eliminirt. Leitet man in auf 115° erhitztes Fluoren 2 At. gasförmiges Brom ein, so entsteht das aus Alkohol in farblosen, bei 101° schmelzenden Krystallen erhaltene Bromfluoren von Hodgkinson und Matthews, das durch Oxydation mit Eisessig und Chromsäure bei 104° schmelzendes Bromfluorenon bildet. Ebenso verlief die Reaction bei 150°. Leitet man bei 113 bis 115° 4 At. Brom ein, so resultirt das Dibromfluoren von Barbier, Schmelzp. 166°. Oxydation führt zu dem bei 142° schmelzenden Dibromfluorenon von Holm. Läſst man Brom in dem Temperaturintervall von 200 bis 300°, am geeignetsten erwies sich 240 bis 250°, einwirken, so erhält man eine dunkle, in Alkohol kaum, in Aether viel besser und in CS_2 am leichtesten lösliche Masse, deren tiefrothe Lösungen intensiv rothe Krystalle absetzen, die ihre Farbe auch nach den verschiedenartigsten Reinigungsmethoden

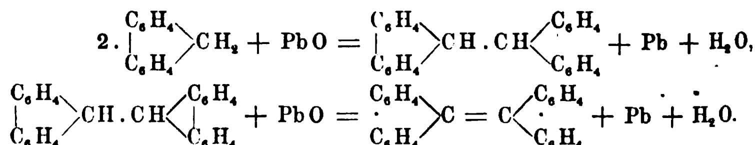
[1]) Ann. Chem. 290, 238—246.

behalten und schliefslich bei 187 bis 188° (corr.) schmelzen. Die Verbindung liefs sich durch Analyse, ihr Pikrat — aus Benzol oder Toluol bräunlichrothe Nadeln vom Schmelzp. 177° —, sowie durch Molekulargewichtsbestimmung (ber. 328, gef. 340) mit dem *Dibiphenylenäthen* von De la Harpe und van Dorp[1]) identificiren. Giebt mit Brom ein Additionsproduct, farblose, in Chloroform leicht, in kaltem Benzol schwierig lösliche Tafeln, Schmelzp. 235°, unter Zersetzung. Alkoholisches Kali führt es bei 150° in farbloses *Dibiphenylenäthan* über, das bei 240° schmilzt. Bildet ein *Dichlorid*, aus Toluol in farblosen Krystallen vom Schmelzp. 234° erhalten. Oxydation mit einem Chromsäuregemisch führt zu dem aus Alkohol in gelben Krystallen vom Schmelzp. 82° erhaltenen Fluorenon; daneben wurde ein Körper $C_{39}H_{26}O_2$ in goldgelben Nadeln, die bei 250 bis 252° schmelzen, isolirt. Zinkstaub reducirt zu Fluoren. — Die Einwirkung von Chlor auf 120° ergab das Dichlorfluoren von Hodgkinson und Matthews, dagegen wurde zwischen 250 bis 280° wieder der rothe Kohlenwasserstoff in schlechterer Ausbeute erhalten. — Bei Einwirkung von Schwefel auf Fluoren bei 300 bis 320° erhält man je nach der Menge des ersteren Dibiphenylenäthan oder in geringer Ausbeute Dibiphenylenäthen. *Mr.*

C. Graebe und H. Stindt. Ueber Dibiphenylenäthan und Dibiphenylenäthen[2]). — Graebe hatte gezeigt, dafs der *rothe* Kohlenwasserstoff,

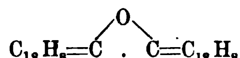


aufser beim Ueberleiten von Fluoren über erhitztes Bleioxyd, auch durch Einwirkung von Brom, Chlor und Schwefel[3]) bei 250 bis 300° gebildet wird; als Darstellungsmethode empfiehlt sich, ein Gemisch von Fluoren und Bleioxyd einer Temperatur von 310° auszusetzen und schliefslich bis 360° zu steigern. Man zieht das Reactionsproduct mit Benzol aus und reinigt eventuell durch das Pikrat. Der Entstehungsprocefs zerfällt in:



[1]) Ber. 8, 1049. — [2]) Ann. Chem. 291, 1—8. — [3]) Siehe vorstehendes Referat.

Die Kalischmelze des Aethens ergiebt *o-Biphenylcarbonsäure*, die durch Schmelzp. 110° und Ueberführung in Fluorenon durch concentrirte H_2SO_4 erkannt wurde. Concentrirte Salpetersäure giebt in der Wärme leicht zersetzliche, gelbe Nadeln vom Schmelzp. 184° (unter Zersetzung) aus Toluol krystallisirt. Es ist ein Additionsproduct, $C_{12}H_8=C(NO_2).C(NO_2)=C_{12}H_8$, das durch alkoholisches Alkali den Kohlenwasserstoff regenerirt. Erhitzt man das Bromid, $C_{12}H_8=CBr.CBr=C_{12}H_8$, mit alkoholischem Kali, so erhält man unter Entfärbung das Aethan, $C_{12}H_8=CH.CH=C_{12}H_8$, erhitzt man jedoch die Lösung nun weiter etwa zehn bis zwölf Stunden, so geht das Aethan wiederum in das Aethen über. Erhitzen des Bromids, das auch gegen Kochen mit Wasser und verdünnten Alkalien beständig ist, gab keine bestimmten Resultate, dagegen erhält man bei Einwirkung von Wasser bei 150° während acht Stunden farblose Krystalle aus Tetrachlorkohlenstoff, die unter schwacher Färbung bei 258° schmelzen und das *Oxyd*



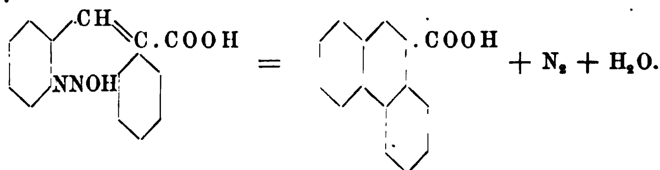
vorstellen. Das *Acetat* des bei dieser Reaction erwarteten *Glycols* wurde aus dem Bromid durch Silberacetat in Benzollösung gewonnen. Es schmilzt, aus Eisessig umkrystallisirt, bei 230°. Es gelang nicht, durch Verseifen mit Aetzbaryt im Rohr bei 140° reines Glycol zu gewinnen, es enthielten die bei 237° schmelzenden Krystalle noch Acetat. — Dibiphenyläthan erhält man aus der Bleioxydschmelze, wenn man die Temperatur langsam von 250 bis 280° steigert, dann mit siedendem Benzol auszieht und daraus umkrystallisirt, Schmelzp. 246° (corr.). — Bleioxyd bei 320 bis 360° führt zum Aethen, Natriumbichromat in Eisessig nicht. Das Aethan entsteht auch bei der Condensation von Fluoren und Fluorenon bei Gegenwart von schmelzendem Natriumacetat. *Mr.*

A. F. Hollemann[1]) veröffentlichte eine Mittheilung über die Darstellung des Phenylacetylens. — Anstatt, wie früher angegeben, Phenylpropiolsäure mit Phenol zu erhitzen, giebt er jetzt als vortheilhaft an, die erwähnte Säure (3,5 g) mit Anilin (15 ccm) zu erwärmen, wobei unter regelmäfsiger Entwickelung von Kohlensäure die nahezu theoretische Ausbeute von Phenylacetylen erhalten wird. *Cr.*

Robert Pschorr. Neue Synthese des Phenanthrens und seiner Derivate[2]). — Durch Condensation von o-Nitrobenzaldehyd mit phenylessigsaurem Natrium in Gegenwart von Essigsäure-

[1]) Rec. trav. chim. Pays-Bas 15, 157. — [2]) Ber. 29, 496—501.

anhydrid entsteht die α-Phenyl-o-nitrozimmtsäure. Die Diazoverbindung der hieraus durch Reduction gewonnenen Amidosäure spaltet in schwefelsaurer Lösung beim Schütteln mit Kupferpulver Stickstoff und Wasser ab unter Bildung von β-Phenanthrencarbonsäure:



Durch Destillation geht die Carbonsäure in Phenanthren über. Die α-Phenyl-o-Nitrozimmtsäure schmilzt bei 193 bis 195°. Für die Reduction empfiehlt sich die von Gabriel für die Darstellung der o-Amidozimmtsäure [1]) gegebene Vorschrift. Die Amidosäure schmilzt bei 185 bis 186°, das aus ätherischer Lösung mit Salzsäuregas gefällte Hydrochlorat bei 218°. Die α-Phenyl-o-Amidozimmtsäure existirt noch in einer zweiten Modification. Löst man die gelb gefärbte Säure in viel Wasser (Löslichkeit 1 : 500), so krystallisiren beim Erkalten farblose, glänzende Blättchen aus; die farblose Modification geht durch Erwärmen auf ca. 150° wieder in die gefärbte über und zeigt daher denselben Schmelzp. 185 bis 186°. Beide Arten der α-Phenyl-o-Amidozimmtsäure lassen sich glatt in β-Phenanthrencarbonsäure überführen. 12 Thle. fein gepulverter Säure werden in 160 Thln. Wasser suspendirt und durch Eintragen von 120 Thln. verdünnter Schwefelsäure (1,19) und einer Lösung von 4 Thln. Natriumnitrit in 20 Thln. Wasser diazotirt. Die filtrirte Lösung der Diazoverbindung wird sodann nach Zugabe von 14 Thln. scharf abgepreſster Kupferpaste (dargestellt nach Gattermann, Ber. **23**, 1219) andauernd durchgeschüttelt, bis eine Probe mit alkoholischer Naphtylaminlösung keine Färbung mehr giebt. Die gebildete Phenanthrencarbonsäure wird zugleich mit dem Kupferpulver auf dem Filter gesammelt und durch Lösen in Ammoniak von letzterem getrennt. Sie besitzt den Schmelzp. 250 bis 252° und ist somit identisch mit der β-Phenanthrencarbonsäure, die Japp [2]) durch Destillation von β-phenanthrensulfosaurem Natrium mit gelbem Blutlaugensalz erhielt. Die α-Phenyl-o-Amidozimmtsäure wird leicht in alkoholischer Lösung durch Natriumamalgam reducirt. Beim Ansäuern der alkalischen Lösung verwandelt sich die α-Phenyl-o-Amido-

[1]) Ber. **15**, 2294. — [2]) Chem. Soc. J. **37**, 84.

dihydrozimmtsäure schnell, namentlich bei höherer Temperatur, in das β-Phenyldihydrocarbostyril, welches farblose Nädelchen vom Schmelzp. 169° bildet. Die aus der α-Phenyl-o-Amidodihydrozimmtsäure erhaltene Dihydrophenanthrencarbonsäure stellte eine harzige Masse dar, die nicht zur Krystallisation gebracht werden konnte. Sie ging bei der Oxydation mit Chromsäure und Eisessig in Phenanthrenchinon vom Schmelzp. 205° über. *Th.*

Halogenderivate der Kohlenwasserstoffe.

W. R. Orndorff u. V. A. Howells. Die Cis- und Transmodificationen des Benzolhexabromids [1]). — Bisher war von den beiden den Hexachloriden entsprechenden Hexabromiden nur das eine von Meunier durch Einwirkung von Brom im Sonnenlichte dargestellte Benzolhexabromid vom Schmelzp. 212 bis 215° bekannt. Bei Gegenwart von 1 proc. Aetznatronlösung oder Wasser bei einer 0° nicht wesentlich übersteigenden Temperatur wurde daneben noch β-Benzolhexabromid vom Schmelzp. 253° erhalten, das sich weniger in Chloroform löst und so getrennt werden kann. Die α-Verbindung hat normales Molekulargewicht und krystallisirt nach Gill monoklin, $a:b:c = 0{,}9938:1:0{,}5268$, Werthe, die von denen von Descloiseaux bestimmten ziemlich abweichen. Die β-Verbindung bildet im Gegensatz zum β-Benzolhexachlorid, das hexagonale Krystalle von pseudoregulärem Habitus mit Doppelbrechung liefert, reguläre Formen, (111) und (110). *Mr.*

Ch. Gundlich u. E. Knoevenagel. Ueber Derivate des Dihydromonochlorbenzols und ihre Dehydrirung [2]). — Die von Klages und Knoevenagel [3]) für das 1,3-Chlortoluol und 1,3,5-Chlorxylol durchgeführte Synthese aus den Dihydroverbindungen haben Verfasser auf das m-Cymol, m-Isobutyltoluol und m-Hexyltoluol ausgedehnt. *Dihydromonochlor-m-cymol* erhielten sie aus Methyl-1-isopropyl-3-hexenon durch Einwirkung von Phosphorpentachlorid in Chloroformlösung, wobei das zunächst entstehende Ketondichlorid unter Abspaltung von HCl in obigen Körper übergeht, während die Salzsäure und das Phosphoroxychlorid durch Erwärmen auf 50° und Evacuiren entfernt werden, dann wird in Eiswasser gegossen, durch Waschen mit Wasser und Aether die Säure entfernt und die ätherische Schicht nach dem Trocknen verdampft und der Rückstand im Vacuum destillirt. Oel, Siede-

---

[1]) Amer. Chem. J. 18, 312—319. — [2]) Ber. 29, 169—171. — [3]) Ber. 27, 3019.

punkt bei 15 mm Druck 106°. Concentrirte H_2SO_4 regenerirt das Keton. Brom und Chinolin dehydriren zu *5-Chlor-1,3-cymol*, farblose Flüssigkeit vom Siedep. 222 bis 223°. Letzteres giebt ein *Trinitroderivat*, farblose Krystalle vom Schmelzp. 124 bis 125° aus Alkohol, leicht löslich in Chloroform, riecht intensiv nach Moschus. Sein *Anilidoderivat* krystallisirt aus Alkohol in seideglänzenden Krystallen vom Schmelzp. 155°. Mit alkoholischem Ammoniak im geschlossenen Rohre bei 130°, oder beim Sieden damit unter Minderdruck (30 mm) resultiren schöne weifse Krystalle des *Trinitrocymidins* vom Schmelzp. 103 bis 104°. — Analog wurden erhalten: *Dihydromonochlor-m-isobutyltoluol*, stark lichtbrechendes Oel, Siedep. 113 bis 115° bei 15 mm Druck. *5-Chlor-3-isobutyltoluol*, Flüssigkeit vom Siedep. 234 bis 235°. *Dihydromonochlor-m-hexyltoluol* siedet bei 148 bis 150° bei 25 mm Druck, *5-Chlor-3-hexyltoluol* siedet unter gewöhnlichem Druck bei 273 bis 275°. *Mr.*

Frederick D. Chattaway and R. C. T. Evans. Metadichlorbenzene [1]). — Zur Darstellung des Dichlorbenzols empfehlen Verfasser folgenden Weg. In heifser Essigsäure gelöstes Acetanilid wird mit Chlorkalk behandelt, bis es in eine schwere, ölige Flüssigkeit, Additionsproduct von 1,3,4-Dichloracetanilid und unterchloriger Säure, übergeführt ist. Dieses giebt mit heifsem Alkohol das Dichloracetanilid, welches durch Erwärmen mit concentrirter Schwefelsäure Dichloranilin giebt, aus dem nach der Sandmeyer'schen Reaction m-Dichlorbenzol erhalten wird. Die Ausbeute an reinem m-Dichlorbenzol soll über 50 Proc. von dem Gewicht des angewandten Acetanilids betragen. *Th.*

H. Hirtz. Ueber die Einwirkung von Brom auf aromatische Jodverbindungen [2]). — Im Gegensatz zu den aliphatischen Jodverbindungen ist dieses in aromatischen, wie einmal die von Willgerodt entdeckten Jodidchloride beweisen, viel fester gebunden. Brom verdrängt meistens das Jod nicht, sondern wirkt substituirend. Ist eine günstige Substitutionsstelle für Brom vorhanden, so geht der Eintritt sehr glatt vor sich, sind mehrere solcher Stellen vorhanden, so handelt es sich um stürmische Reaction, bei ungünstigen Substitutionsbedingungen erfolgt entweder sehr träge Substitution oder gar Verdrängung. Jodbenzol wird glatt in das bei 92° schmelzende *p-Jodbrombenzol* übergeführt. p-Jodtoluol reagirt träge unter Zusatz von Halogenüberträgern. Das Reactionsproduct wurde als *Bromjodnitrotoluol*, Schmelzp. 92°,

[1]) Chem. Soc. J. 69, 848—851. — [2]) Ber. 29, 1404—1411.

isolirt. Siedet bei 266 bis 267°. m-Jodtoluol reagirt stürmisch mit Brom, so dafs gekühlt werden mufs, aus dem Reactionsproduct wurde das *Dinitrobromjodtoluol* vom Schmelzp. 139 bis 141° isolirt. In lebhafter Reaction wurde aus o-Jodtoluol das bei 262 bis 266° siedende Jodbromtoluol erhalten. Die p-Jodbenzoësäure und Brom reagiren nur in der Bombe bei 160 bis 180° auf einander. *Brom verdrängt* das *Jod* vollkommen. Die Trennung von noch vorhandener Jodbenzoësäure geschah durch Ueberführung in die in Eisessig unlöslichen Jodidchloride. m-Jodbenzoësäure gab ein Jodidchlorid, welches nicht ganz bromfrei zu erhalten war und daher eine gewisse Substitution verrieth. o-Jodbenzoësäure führte zu 2-Jod-5-brombenzoësäure, gleichzeitig tritt theilweise Verdrängung ein. Mit äufserster Heftigkeit wirkt Brom auf α-Jodnaphtalin ein, es bildet ein bei 85,5° schmelzendes Jodbromnaphtalin. Beim β-Naphtalin wurde ein bei 55° und ein bei 93° schmelzendes *Bromjodnaphtalin* erhalten, letzteres war identisch mit dem 1-Brom-2-jodnaphtalin von Meldola. Flüssiges und gasförmiges Brom wirken auf o- und p-Jodanisol unter Bildung desselben 2,4-Dibromanisols. In Chloroformlösung konnte Substitution erreicht werden. p-Jodanisol giebt *2-Brom-4-jodanisol*, Schmelzp. 89°, o-Jodanisol das *2-Jod-4-bromanisol*, Schmelzp. 68°. *m-Jodanisol*, aus m-Jodphenol durch Methylirung erhalten, siedet bei 244 bis 245° und giebt mit Brom in heftiger Reaction ein Oel, das im Vacuum bei 163 bis 164° siedet und *Jodbromanisol* darstellt. Durch Chlor wurde daraus in geringer Menge Chlorbromjodanisol erhalten, welches schneeweifse Krystalle vom Schmelzp. 111 bis 112° liefert. *Mr.*

A. Collet. Action du chlorure de butyryle-α-bromé sur le benzène en présence du chlorure d'aluminium[1]). — Aus 50 g α-Brombutyrylchlorid und 200 g Benzol wurde durch allmähliches Zufügen von 75 bis 80 g Aluminiumchlorid das Monobrombutyrylbenzol, $CH_3.CH_2.CHBr.CO.C_6H_5$, erhalten. Oelige, schwach gelb gefärbte Flüssigkeit vom spec. Gew. 1,35 bei 18°, welche bei 20 mm Druck bei 154 bis 158° siedet. Durch Einwirkung von Anilin wurde hieraus das Anilid, $CH_3.CH_2.CH(NH.C_6H_5).CO.C_6H_5$, dargestellt. Weifse, bei 85 bis 86° schmelzende Blättchen, in Wasser unlöslich, löslich in Alkohol und Aether. Aus der ätherischen Lösung scheidet sich beim Einleiten von Salzsäuregas das Chlorhydrat ab. Durch Einwirkung von o- resp. p-Toluidin auf das Brombutyrylbenzol wurden die bei 91° schmelzende

[1]) Bull. soc. chim. [3] 15, 1100—1103.

o-Toluidinverbindung und das bei 96° schmelzende p-Toluidinderivat erhalten. Bei der Darstellung des Brombutyrylbenzols wurde der Eintritt des Phenylrestes für das α-Bromatom nicht beobachtet. *Th.*

C. Willgerodt. Zur Kenntnifs der Darstellung des Diphenyljodiniumjodids aus dem Jodobenzol[1]. — Die früher erwähnte[2] Bildung von Diphenyljodiniumjodid beim Kochen des Jodobenzols mit wässeriger Jodkaliumlösung ist näher untersucht worden. Werden concentrirte Lösungen der Componenten nur einige Male aufgekocht, so scheidet sich das braune *Perjodid* des *Diphenyljodiniumjodids*, $(C_6H_5)_2J.J:J_2$, in solcher Reinheit aus, dafs es den Schmelzpunkt 140° zeigt. Durch Kochen mit Wasser kann man das Perjodid in Jod und *Diphenyljodiniumjodid* zerlegen, welches sich alsdann mit gelber Farbe abscheidet und den Zersetzungspunkt 180° zeigt. Es werden etwa 62,5 Proc. (des angewandten Jodobenzols?) an rohem Diphenyljodiniumjodid erhalten. Es vollziehen sich bei diesem Procefs eine ganze Reihe von Umsetzungen neben einander, die durch Gleichungen erläutert werden. Ebenso bildet sich Diphenyljodiniumjodid beim Kochen einer Lösung von Jodobenzol in Aetzbaryt mit Jodkalium. Es fällt beim Erkalten ein Gemenge von Jodid und Baryumjodat aus, die durch Kochen mit Wasser getrennt werden können. Auch beim Behandeln des Jodobenzols mit Barytwasser allein erhält man *Diphenyljodiniumhydroxyd*[3], welches erst nach längerem Stehen der Mischung, nachdem das entstandene Baryumjodat abfiltrirt worden ist, durch Jodkalium nachgewiesen werden kann. Das Jodobenzol scheint als das Anhydrid einer Benzoljodonsäure, $C_6H_5.JO.(OH)_2$, zu fungiren, das mit basischen Hydroxyden sehr hinfällige Jodonate bildet. Vor der Entstehung des Diphenyljodiniumhydroxyds müssen die Molekeln des Baryumbenzoljodonates in einer solchen Weise auf einander einwirken, dafs sich Baryumjodat und nebenbei Jodosobenzol und Diphenyl bilden. *Hr.*

C. Willgerodt. Rationelle Darstellungsweisen von Jodoverbindungen[4]. — Während bei der Darstellung der Jodoverbindungen durch Erhitzen der Jodosoverbindungen die Hälfte der letzteren gemäfs der Gleichung: $2C_6H_5JO = C_6H_5JO_2 + C_6H_5J$ in die Jodverbindung übergeht, ist die Oxydation[5] der Jodosoverbindungen durch unterchlorige Säure oder unterchlorigsaure Salze in Bezug auf die Ausbeute vorzuziehen. Jodosobenzol wurde

[1] Ber. 29, 2008—2009. — [2] Daselbst, S. 1574. — [3] Vgl. Hartmann und Meyer, Ber. 27, 1593. — [4] Ber. 29, 1567—1575. — [5] Ber. 26, 1533.

mit einer Lösung von unterchloriger Säure, dargestellt durch Einleiten von Kohlensäure in eine Chlorkalklösung, so lange geschüttelt, bis die Masse weifs geworden war; die Ueberführung in Jodobenzol verlief quantitativ. Durch eine wässerige Chlorkalklösung geht die Jodosoverbindung ebenfalls nach und nach in die Jodoverbindung über. Bei Verwendung von unterchlorigsaurem Natron ist die Ausbeute wegen der Bildung von Diphenyljodiniumchlorid nicht zufriedenstellend. Die Umsetzung des Phenyljodidchlorids in Jodobenzol durch eine Lösung von unterchlorigsaurem Natron oder durch Chlorkalklösung ist quantitativ. Um das Jodbenzol in Jodobenzol zu verwandeln, wird ersteres in einem mit Eis umgebenen Rührgefäfs mit Wasser übergossen und einem Chlorstrom ausgesetzt, bis es in Jodidchlorid übergeführt ist. Durch Zusatz von Natronlauge und weiteres Einleiten von Chlor wird dann unterchlorigsaures Natron erzeugt, welches die Oxydation bewirkt. Die Behandlung von Jodbenzol mit einer durch Einleiten von Kohlensäure in Chlorkalklösung erzeugten Lösung von unterchloriger Säure, sowie die Einwirkung einer Lösung von unterbromigsaurem Natron führt ebenfalls zum Ziel. Die Umsetzung von p-Chlorphenyljodidchlorid mit Chlorkalklösung zu der Jodoverbindung verläuft quantitativ, ebenso die des p-Tolyljodidchlorids. Aus dem β-Naphtyljodidchlorid wurde auf dieselbe Weise das bisher nicht dargestellte β-Jodonaphtalin (Explosionspunkt 200°) erhalten. Hierbei stellte sich heraus, dafs β-Jodonaphtalin durch Oxydation mit Chlorkalklösung in die β-Jodo-o-phtalsäure übergeht. *Th.*

Schwefel- und Selenverbindungen.

S. Gabriel und R. Stelzner. Ueber o-Nitrobenzylmercaptan [1]. — Das o-Nitrobenzylmercaptan wurde durch Spaltung des Carbaminthiosäure-o-nitrobenzylesters [2] mittelst rauchender Salzsäure durch Erhitzen im geschlossenen Rohr auf 100° oder durch Kochen des Esters mit der zehnfachen Menge 20 proc. Salzsäure am Rückflufskühler erhalten. Das Product wird der Dampfdestillation unterworfen, wobei gelbliche Oeltropfen übergehen, die mit Eis zum Erstarren gebracht werden. Der Körper ist das *o-Nitrobenzylmercaptan*, $NO_2.C_6H_4.CH_2.SH$, lange, gelbe Nadeln

---

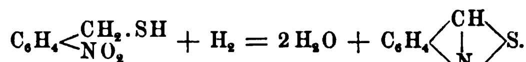
[1]) Ber. 29, 160—165. — [2]) Ber. 28, 1027.

aus Methylalkohol, Schmelzp. 42 bis 44°, von eigenthümlichem stechendem Geruch, die sich bei der Destillation zersetzen. Aus dem Mercaptan entsteht durch Jod in alkalischer Lösung das *Disulfid*, $[NO_2C_7H_6]_2S_2$, vom Schmelzp. 112 bis 113°. Dieses ist von Cassirer[1]) bei Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf eine ammoniakalisch-alkoholische Lösung von o-Nitrobenzylchlorid erhalten worden. Dagegen ist das angebliche Nitrobenzyldisulfid vom Schmelzp. 47°, welches Jahoda[2]) bei der Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf eine alkoholische Lösung von Nitrobenzylchlorid erhalten hat, ohne Zweifel identisch mit dem Mercaptan. Durch Einfluſs concentrirter Kalilauge erleidet das Mercaptan eine eigenthümliche Zersetzung. Es entsteht unter Selbsterwärmung eine tiefrothe Lösung, die sich sofort in eine hellgelbe Krystallmasse verwandelt. Starke Salzsäure entzieht derselben Benzisothiazol[3]), während als säureunlöslicher Rückstand Nitrobenzyldisulfid verbleibt. Der Vorgang erklärt sich unter der Annahme, daſs in der alkalischen Lösung ein Theil des Nitrobenzylmercaptans auf Kosten des anderen oxydirt wird:



$$3\,C_6H_4<{CH_2SH \atop NO_2} = \left(C_6H_4<{CH_2.S \atop NO_2}\right)_2 + C_6H_4<{CH \atop N}>S + 2\,H_2O.$$

Benzisothiazol entsteht auch bei Einwirkung von starker Salzsäure und von Zinnchlorür auf das Mercaptan unter Bildung eines farblosen Krystallbreies, aus welchem sich nach dem Verdünnen mit Wasser die Base abblasen läſst:



$$C_6H_4<{CH_2.SH \atop NO_2} + H_2 = 2\,H_2O + C_6H_4<{CH \atop N}>S.$$

o-Nitrobenzylmethylsulfid, $NO_2.C_6H_4.CH_2.S.CH_3$, ist ein gelbliches Oel, welches durch Einwirkung von Natriummethylat und Methyljodid auf das Nitrobenzylmercaptan erhalten wird. Versuche, aus diesem Sulfid das Sulfinjodid darzustellen, gaben kein glattes Resultat. Bei Einwirkung von Methyljodid entsteht Trisulfinjodid, $(CH_3)_3SJ$, neben o-Nitrobenzyljodid und dem anscheinend sehr unbeständigen o-Nitrobenzyldimethylsulfinjodid. Die letztgenannte Verbindung wurde aus o-Nitrobenzyljodid und Methylsulfid dargestellt. Dieselbe verlor über Schwefelsäure beständig an Gewicht und wurde dabei dunkler und trüber. *o-Amidobenzylmethylsulfid*, $NH_2.C_6H_4.CH_2.S.CH_3$, durch Reduction der Nitroverbindung mit Zinkstaub und Eisessig und Destillation des alkalisch gemachten

---

[1]) Ber. 25, 3028. — [2]) JB. f. 1889, S. 1362. — [3]) Ber. 28, 1028.

Filtrats mit Wasserdampf gewonnen, stellt ein schwach gelbes, widerlich riechendes Oel dar, welches bei 277 bis 278° siedet. Mit starker Salzsäure übergossen, erstarrt die Base zu langen, weifsen Nadeln des Hydrochlorids. Das *Acetylderivat*, $C_{10}H_{13}NSO$, krystallisirt aus Ligroin oder Alkohol in zarten, schneeweifsen Nädelchen vom Schmelzp. 102°, das *Benzoylderivat* bildet ebenfalls weifse Nadeln vom Schmelzp. 118°. Läfst man eine Lösung der freien Base in Methyljodid einige Tage stehen, so bildet sich Trimethylsulfinjodid anstatt des erwarteten Anlagerungsproductes. *Hr.*

E. Divers. Ueber das Verhalten der Benzsulfhydroxamsäure gegen Alkali [1]). — Verfasser macht gegenüber der Mittheilung von Piloty, dafs Benzsulfhydroxamsäure mit Alkali in Benzolsulfinsäure und untersalpetrige Säure zerfiele, darauf aufmerksam, dafs er und Haga die Sulfhydroxamsäure (Oxyamidosulfonsäure) mit 50 Proc. Ausbeute in untersalpetrige Säure übergeführt haben, die Modification von Piloty sei unwesentlich und ihre Ueberlegenheit nicht erwiesen. *Mg.*

E. v. Meyer. Zur Kenntnifs der p-Toluolsulfinsäure [2]). — Die p-Toluolsulfinsäure wurde durch $NaNO_2$ in Ditoluolsulfhydroxamsäure, $(C_7H_7SO_2)_2NOH$, übergeführt, weifse Kryställchen, welche bei 147 bis 148° unter Zersetzung schmelzen. Diese condensirte sich in Eisessig mit einem weiteren Molekül Sulfinsäure zu Tritoluolsulfonamid, $(C_7H_7SO_2)_3N$, das in weifsen Krystallen vom Schmelzp. 186° anschiefst. Beim Auflösen von Toluolsulfinsäure in 40 Proc. Formaldehydlösung und nachherigem Einengen scheidet sich eine gut krystallisirte, bei 90° schmelzende Verbindung aus, welche wohl als p-Tolyloxymethylsulfon, $C_7H_7{-}SO_2{-}CH_2OH$, anzusehen ist. Wirkt NH_3 unter Ausschlufs von Wasser auf die Benzollösung der Säure ein, so entsteht p-toluolsulfonsaures Ammon, Siedep. 175°, während die Mutterlauge p-Toluoldisulfoxyd, $C_7H_7SO_2{-}S{-}C_7H_7$, enthält. Mit alkoholischen Lösungen von aromatischen Aminen bildet die Säure gut krystallisirende Salze. Das Anilinsalz zersetzt sich bei 160° und hinterläfst einen noch nicht genau untersuchten Farbstoff von blauvioletter Farbe. Gleichfalls bildet die Säure mit Hydrazin und Phenylhydrazin Salze. Bei Anwendung von salzsaurem Salz entsteht p-Toluolsulfonphenylhydrazid, Siedep. 155°, neben dem Disulfoxyl. Ersteres wurde auch aus Toluolsulfonchlorid und Phenylhydrazin gewonnen. Statt des Hydroxylaminsalzes wird das hieraus durch H_2O-Ab-

[1]) Ber. 29, 2324. — [2]) J. pr. Chem. 54, 95—97.

spaltung entstehende Toluolsulfonamid erhalten. Versuche mit Aldoximen, Ketoximen sind noch im Gange. *Mg.*

J. Troeger u. W. Voigtländer-Tetzner[1]) veröffentlichten Beiträge zur Kenntnifs der o-Toluolsulfinsäure, welche schon früher von H. Limpricht[2]) dargestellt ist. Das ihnen als Ausgangsmaterial für alle weiteren Derivate dienende *o-toluolsulfinsaure Natrium*, $C_7H_7SO_2Na . 4H_2O$, erhielten sie durch Behandeln von mit warmem Wasser zu einem dünnen Brei angerührtem Zinkstaub mit o-Toluolsulfonchlorid und Ueberführen des so gebildeten o-toluolsulfinsauren Zinks mit Soda in das Natriumsalz. In völlig reinem Zustande krystallisirt das o-toluolsulfinsaure Natrium in tafelförmigen, glasglänzenden, beim Liegen an der Luft allmählich verwitternden, in Wasser und 95 proc. Alkohol sehr leicht, in absolutem Alkohol und Aether nicht löslichen Blättchen. Das *Baryumsalz*, $(C_7H_7SO_2)_2Ba . 3H_2O$, bildet zu warzenförmigen Gruppen vereinigte Krystalle. Das *Strontiumsalz*, $(C_7H_7SO_2)_2Sr . 3H_2O$, stellt ein weifses, aus kleinen Krystallen bestehendes, sein Krystallwasser leicht verlierendes, in Wasser leicht, in Alkohol nicht lösliches Pulver dar. Das *Calciumsalz*, $(C_7H_7SO_2)_2Ca . 3H_2O$, ist ein weifses, krystallinisches, leicht verwitterndes, in Wasser, aber nicht in Alkohol lösliches Pulver. Das *Lithium-* und *Kaliumsalz* bilden weifse, in Wasser leicht lösliche Pulver. Die durch Zersetzen des Natriumsalzes mit Salzsäure gewonnene *o-Toluolsulfinsäure*, $C_7H_7SO_2H$, erwies sich als völlig identisch mit der von Limpricht (l. c.) beschriebenen Säure. Beim Erwärmen mit concentrirter Schwefelsäure giebt sie eine schmutziggrüne Färbung. Beim Kochen mit Wasser wird sie in o-Toluolsulfonsäure und in das helle, glasglänzende, bei 95 bis 96° schmelzende, Krystalle bildende *o-Toluoldisulfoxyd*, $(C_7H_7)_2S_2O_2$, gespalten, welches analog der nach den Angaben von R. Otto und A. Roessing[3]) erfolgenden Zersetzung der Disulfoxyde durch Alkalilauge beim Behandeln mit Kalilauge vom spec. Gew. 1,2 in o-Thiokresol, o-toluolsulfinsaures Salz und in das gelblich gefärbte, bei 38° schmelzende Blättchen bildende *o-Toluoldisulfid*, $(C_7H_7)_2S_2$, übergeführt wird. Durch nascirenden Wasserstoff (Zink und Salzsäure) wird die o-Toluolsulfinsäure in o-Tolyldisulfid und o-Thiokresol, bei der Reduction mit Schwefelwasserstoff in methylalkoholischer Lösung in *o-Tolyltetrasulfid* und *Tolylpentasulfid* umgewandelt. Beide Sulfide stellen dunkel gefärbte Oele dar, besitzen einen zwiebel-

[1]) J. pr. Chem. [2] 54, 513. — [2]) JB. f. 1887, S. 1061 f. — [3]) JB. f. 1886, S. 1545 f.

artigen Geruch, sind in den üblichen Lösungsmitteln, mit Ausnahme von Wasser, löslich, verbrennen mit stark rufsender Flamme und unterscheiden sich unter einander aufser durch ihre Farbe noch durch ihre verschiedene Löslichkeit in Methylalkohol. Durch Einwirkung der Halogene und Halogenalkyle auf o-toluolsulfinsaures Natrium erhält man im ersteren Falle die Halogenanhydride der o-Toluolsulfosäure, im letzteren Falle Sulfone. So entsteht bei der Einwirkung von Chlor auf o-toluolsulfinsaures Natrium in wässeriger Lösung o-Toluolsulfonchlorid. Das analog gewonnene *o-Toluolsulfonbromid* bildet eine weifse, krystallinische, bei 90° schmelzende, in Alkohol und Aether lösliche, in Wasser unlösliche Fällung. Das *o-Toluolsulfonjodid* wurde als eigelber Niederschlag erhalten. *Methyl-o-tolylsulfon*, $C_7H_7SO_2CH_3$, durch Erhitzen von o-toluolsulfinsaurem Natrium mit Jodmethyl im geschlossenen Rohre auf 100° dargestellt, bildet ein goldgelbes Oel. Das analog erhaltene *Aethyl-o-tolylsulfon*, $C_7H_7SO_2C_2H_5$, ist ebenfalls ein goldgelbes Oel. Das *Normalpropyl-o-tolylsulfon*, $C_7H_7SO_2CH_2CH_2CH_3$, bildet ein gelbes Oel. Das *Isopropyl-o-tolylsulfon*, $(CH_3)_2CHSO_2C_7H_7$, stellt ein gelbes Oel dar. Das *Normalbutyl-o-tolylsulfon*, $CH_3CH_2CH_2CH_2SO_2C_7H_7$, erscheint als gelbes Oel. Das *Isobutyl-o-tolylsulfon*, $(CH_3)_2CHCH_2SO_2C_7H_7$, stellt ein hellgelbes Oel dar. Das *Normalamyl-o-tolylsulfon*, $CH_3(CH_2)_3CH_2SO_2C_7H_7$, wird als hellbraunes Oel gewonnen. Das *β-Hexyl-o-tolylsulfon*, $C_4H_9CH(SO_2C_7H_7)CH_3$, bildet ein braunes Oel. *Cetyl-o-tolylsulfon*, $C_{16}H_{33}SO_2C_7H_7$, krystallisirt aus Alkohol in feinen, zu warzenförmigen Gruppen vereinigten, bei 65° schmelzenden Nadeln. *Benzyl-o-tolylsulfon*, $C_7H_7SO_2C_6H_5CH_2$, wird als dunkelgelbes, scharf riechendes Oel erhalten. Die hier beschriebenen Monosulfone sind sowohl beim Erhitzen mit Alkalien nicht verseifbar, als auch bei der Einwirkung von Zink und Salzsäure nicht reducirbar. Durch Einwirkung von Alkylenhaloiden auf o-toluolsulfinsaures Natrium wurden folgende Disulfone erhalten:

Das *Aethylendi-o-tolylsulfon*, $(CH_2SO_2C_7H_7)(CH_2SO_2C_7H_7)$, krystallisirt aus Methylalkohol in feinen, weifsen, bei 94 bis 95° schmelzenden, in Alkohol und Aether leicht, in Wasser nicht löslichen Nadeln. Durch nascirenden Wasserstoff wird es wie die Monosulfone nicht reducirt, dagegen durch Kochen mit 33⅓ proc. Kalilauge in *o-Tolylsulfonäthylalkohol (Oxyäthyl-o-tolylsulfon)*, $(CH_2SO_2C_7H_7)(CH_2OH)$, übergeführt, welcher ein syrupöses, farb- und geruchloses, in Alkohol und Benzol leicht, in Aether weniger

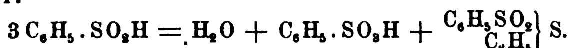
leicht, in Wasser wenig lösliches Oel von neutraler Reaction bildet. Das *Propylendi-o-tolylsulfon*, $[CH(SO_2C_7H_7)CH_3][CH_2SO_2C_7H_7]$, stellt ein syrupöses, braunes Oel dar. Das *Trimethylendi-o-tolylsulfon*, $CH_2(-CH_2SO_2C_7H_7, -CH_2SO_2C_7H_7)$, wird als gelbbraunes, dickflüssiges Oel erhalten. Beim Erhitzen von o-tolylsulfinsaurem Natrium in alkoholischer Lösung mit Allyltribromid im geschlossenen Rohre erhält man das ein farbloses, stechend riechendes Oel darstellende *Allyltri-o-tolylsulfon*, $C_3H_5(SO_2C_7H_7)_3$. Das bei der Einwirkung von Allylbromid auf o-tolylsulfinsaures Natrium entstehende *Allyl-o-tolylsulfon*, $C_3H_5SO_2C_7H_7$, ist ein braunes, in den üblichen Lösungsmitteln, mit Ausnahme von Wasser, lösliches Oel. Durch Behandeln mit Brom in Eisessiglösung wird es in *Allyltolylsulfondibromid*, $CH_2BrCHBrCH_2SO_2C_7H_7$, übergeführt, welches ein goldgelbes, in einer Kältemischung theilweise krystallinisch erstarrendes, in Alkohol und Aether leicht, in Wasser nicht lösliches Oel darstellt. Beim Behandeln des Allyl-o-tolylsulfons in Eisessiglösung mit Bromwasserstoff erhält man das ebenfalls ein Oel darstellende *Monobrompropyltolylsulfon*, $CH_3CHBrCH_2SO_2C_7H_7$. Durch Einwirkung endlich von Monochloraceton auf o-tolylsulfinsaures Natrium in alkoholischer Lösung entsteht *o-Tolylsulfonaceton*, $C_7H_7SO_2CH_2COCH_3$, welches als ziemlich dunkelbraunes Oel gewonnen wird.

Wt.

R. Otto. Ueber das Verhalten des Stilbendibromids und der Tolanbromide gegen benzolsulfinsaures Natrium und Natriumphenylmercaptid [1]). — In früheren Abhandlungen [2]) wurde dargethan, dafs die Dihalogenadditionsproducte aller Alkylene, welche nicht mehr als 3 Atome Kohlenstoff in der Molekel enthalten, durch Natriummercaptid in Dithioäther übergeführt werden, wogegen die Halogenverbindungen höherer Alkylene (Isobutylendibromid und Pseudobutylendibromid) in Alkylene und Disulfide übergehen. Ebenso wurde bewiesen, dafs die Methode zur Darstellung von Sulfonen, welche auf der Einwirkung alkylensulfinsaurer Salze auf Halogensubstitute von Kohlenwasserstoffen beruht, bei den höheren Alkylenen mehr oder weniger im Stich läfst. Es wurden die angedeuteten Versuche auf aromatische ungesättigte Halogenverbindungen ausgedehnt und dazu die Dibromide des Stilbens und Tolans gewählt. — I. Stilbenbromid und benzolsulfinsaures Natrium wirken erst beim Erhitzen im geschlossenen Rohr bei 110° auf einander ein. An wasserlöslichen

[1]) J. pr. Chem. [2] 53, 1—19. — [2]) Daselbst [2] 51, 285 und 517.

Producten waren gebildet: geringe Mengen Natriumsulfat, sulfonsaures Natrium (die Benzolsulfonsäure wurde in Chlorid verwandelt und dieses als Amid nachgewiesen) und Bromnatrium, an wasserunlöslichen Producten: Stilben und *Benzoldisulfoxyl* vom Schmelzpunkt 45°. Die Bildung des letztgenannten Körpers kann durch die intermediäre Entstehung eines Disulfons, $(C_6H_5SO_2)_2$, erklärt werden, welches durch Wasser in Sulfonsäure und Sulfinsäure zerfällt. Die letztere zerlegt sich dann weiter in Sulfonsäure und Disulfoxyl:



$$3\,C_6H_5.SO_2H = H_2O + C_6H_5.SO_3H + \left.\begin{matrix}C_6H_5SO_2\\ C_6H_5\end{matrix}\right\}S.$$

Es könnte jedoch auch das intermediäre Disulfon direct zu Disulfoxyl und Sulfonsäureanhydrid sich zerlegt haben:



$$3\begin{matrix}C_6H_5.SO_2\\ \vdots\\ C_6H_5.SO_2\end{matrix} = \left.\begin{matrix}C_6H_5SO_2\\ C_6H_5\end{matrix}\right\}S + 2\left.\begin{matrix}C_6H_5SO_2\\ C_6H_5SO_2\end{matrix}\right\}O.$$

Die Entstehung geringer Mengen von Schwefelsäure scheint darauf hinzuweisen, dafs bei dem Procefs auch eine Wasserzersetzung stattfindet. Die Entstehung des Stilbens beweist, dafs unter Umständen das benzolsulfinsaure Natrium wie freies Natrium und zwar noch energischer als dieses wirken kann. — II. Stilbenbromid und Natriumphenylmercaptid. 1 Mol. Stilbenbromid und 2 Mol. Natriummercaptid (aus Thiophenol dargestellt) geben in Alkohol gelöst unter Zusatz von $^1/_3$ Vol. Benzol nach mehrstündigem Erhitzen am Rückflufskühler im Wasserbade als wasserunlösliche Reactionsproducte: Stilben und Phenyldisulfid und als wasserlösliches Product: Bromnatrium. Es wirkt also das Natrium im Mercaptide alkylenbildend. — III. Tolandibromide und benzolsulfinsaures Natrium. *β*-Tolandibromid, von axialsymmetrischer Configuration [1]), $\begin{matrix}C_6H_5.CBr\\ \ddot{}\\ BrC\,C_6H_5\end{matrix}$, wurde mit der doppelten Menge benzolsulfinsauren Natriums in Alkohol unter Zusatz von etwas Benzol im Einschlufsrohr einige Stunden auf 120 bis 125° erhitzt. Als wasserlösliche Producte entstanden: Bromnatrium und Sulfonsäure, als wasserunlösliche *α*-Tolandibromid (Schmelzp. 206°), Tolan und Benzoldisulfoxyd. — *α*-Tolandibromid von plansymmetrischer Configuration [1]), $\begin{matrix}C_6H_5.CBr\\ \ddot{}\\ C_6H_5.CBr\end{matrix}$, reagirt unter denselben Bedingungen mit benzolsulfinsaurem Natrium erst bei viel höherer Temperatur (12stündiges Erhitzen auf 230°). Der Procefs ist ein sehr ver-

[1]) J. Wislicenus: Ueber die geometrische Isomerie organischer Verbindungen. Leipzig, S. Hirzel, 1887.

wickelter, und es mögen als nachweisbare Producte der Reaction nur erwähnt sein: Tolan, Benzil, Thiophenol, Phenyldisulfid und Benzoldisulfoxyd. Tolan und Benzil sind die normalen Zersetzungsproducte des Tolandibromids bei Einwirkung von Wasser bei höherer Temperatur. — IV. Tolandibromide und Natriumphenylmercaptid. Beide Modificationen des Tolandibromids geben beim Erhitzen unter geeigneten Bedingungen als Reactionsproducte Tolan und Phenyldisulfid. Es wurde hierbei die Beobachtung gemacht, dafs Gemenge von Tolan und Phenyldisulfid einen erheblich niedrigeren Schmelzpunkt zeigen, als jeder der beiden Körper für sich, welche bei der gleichen Temperatur von 60° schmelzen. Ebenso wird durch die Gegenwart des Tolans in dem Gemenge beider Körper die Disulfidreaction mit concentrirter Schwefelsäure beeinträchtigt. *Hr.*

P. Monnet. Toluolsulfochloride [1]). — Toluol wird mit Chlorsulfonsäure bei einer 50° nicht übersteigenden Temperatur etwa 12 Stunden lang behandelt. Das Reactionsproduct giefst man auf Eis und trennt die öligen und festen Producte vom Wasser durch Decantiren. Das flüssige *o-Toluolsulfochlorid*, welches etwa 60 Proc. des Gemisches ausmacht, trennt man dann von dem festen *p-Toluolsulfochlorid* durch Abkühlen der Mischung bis auf 20°. *Sd.*

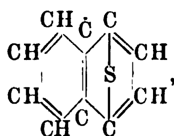
J. H. Kastle, B. C. Keiser und E. Bradley [2]) stellten Halogenderivate der Sulfonamide dar durch Behandeln derselben in alkalischer Lösung mit Chlor resp. Brom und Reinigen der so erhaltenen Verbindungen durch Lösen in Alkohol und Fällen mit Wasser. Das so dargestellte *Benzoldichlorsulfonamid*, $C_6H_5SO_2NCl_2$, schmilzt bei 70° und explodirt bei höherer Temperatur. Beim Behandeln mit Salzsäure oder Bromwasserstoff verliert es Chlor und regenerirt das ursprüngliche Sulfonamid. *p-Toluoldichlorsulfonamid* schmilzt bei 80° und verhält sich dem Benzolderivat analog. *p-Brombenzoldichlorsulfonamid* schmilzt bei 106°. *Benzoldibromsulfonamid*, $C_6H_5SO_2NBr_2$, schmilzt unter Zersetzung bei 110°. Jodsubstitutionsproducte darzustellen, gelang nicht. Der Nachweis, dafs die hier beschriebenen Verbindungen Chlor- und Bromsubstitutionsproducte der Sulfonamide und nicht etwa Additionsproducte von der Formel $C_6H_5SO_2NH_2.Cl_2(Br_2)$ sind, beruht darauf, dafs 1 Mol. derselben 2 At. activen Sauerstoffs entbindet. *Wt.*

A. D. Herzfelder. Das α_1-α_2-Thionaphtalin und einige seiner

---

[1]) Ber. 29, Ref. 529; Engl. Pat. Nr. 25273 vom 29. Dec. 1894. — [2]) Chem. Centr. 67, II, 249; Amer. Chem. J. 18, 491—502.

Derivate [1]). — 150 g α-Nitronaphtalin wurden mit ca. 30 g Schwefel auf freier Flamme erhitzt und nach dem Schmelzen auf 270° gebracht, wobei plötzlich schweflige Säure entweicht und viel Nitronaphtalin mit sich reifst. Die Flüssigkeit erstarrt alsbald zu einer schwarzen spröden, leicht pulverisirbaren Masse, die neben Kohle, unverändertem Nitronaphtalin und Schwefel einen neuen Körper enthält, den man nach der Extraction des Nitronaphtalins mit Alkohol und Aether aus der Chloroform- oder Schwefelkohlenstofflösung in Form eines dunkelgrünen, amorphen Pulvers erhält. Nach mehrmaliger Fällung gewinnt man ein constantes Product, ein α_1-α_2-Thionaphtalin, folgender Constitution:



das bei 155° schmilzt, in Chloroform, Nitrobenzol etc. wenig löslich ist und ein specifisches Gewicht von 1,225 besitzt. Von Derivaten wurden dargestellt: ein lichtgrünes Monobromthionaphtalin, ein graues Baryumsalz und ein schwarzes Bleisalz der Schwefelsäure, schliefslich ein ziegelrothes und ein rostbraunes Product mit Salpetersäure. *Rh.*

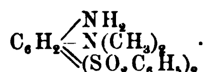
J. Troeger und K. Artmann. Ueber ungesättigte Sulfone der Naphtalinreihe [2]). — In Verfolg der Arbeiten von R. Otto [3]) haben Verfasser neben dem Allyl-α-Naphtylsulfon vor Allem das β-Sulfon einer genauen Untersuchung unterzogen. Das *Allyl-β-naphtylsulfon*, $CH_2:CH.CH_2.SO_2C_{10}H_7$, wird aus β-naphtalinsulfinsaurem Salz und Allylbromid erhalten und bildet, aus Alkohol umkrystallisirt, weifse, in Wasser unlösliche Nadeln vom Schmelzp. 95°. Das Sulfon erwies sich gegen wässerige Kalilauge indifferent, mit alkoholischer trat starke Verharzung ein, doch konnte eine Verbindung vom Schmelzp. 137° erhalten werden, die offenbar identisch ist mit dem durch mehrstündiges Erhitzen mit Wasser im Rohre bei 150° erhaltenen *Oxypropyl-β-Naphtylsulfon*, $CH_3CHOH.CH_2.SO_2.C_{10}H_7$, das aus Alkohol in Krystallen vom gleichen Schmelzpunkte erhalten wird. Gegen Zink und Salzsäure ist das Allyl-β-naphtylsulfon indifferent, nimmt dagegen 2 At. Brom auf. Das *Dibromid* wird in eisessigsaurer Lösung erhalten und bildet, aus demselben Mittel umkrystallisirt, feine,

---

[1]) Math. Naturw. Ber. Ungarn 13, I, 28—36; Ref.: Chem. Centr. 67, II, 42. — [2]) J. pr. Chem. 53, 484—500. — [3]) Ann. Chem. 283, 181.

wasserunlösliche Nadeln vom Schmelzp. 85°. In leicht umkehrbarer Reaction wirkt Wasser bei 135° spaltend ein; es findet sich, aufser unverändertem Bromid, Bromwasserstoff und ein von Brom freier Körper vor, der bei 117° schmilzt und aus Methylalkohol in glänzend weifsen Krystallen sich ausscheidet. Die Verbindung entspricht der Formel $C_8H_5O.SO_2.C_{10}H_7$ und enthält wohl ein anhydridartig gebundenes Sauerstoffatom. Bromwasserstoff lagert sich an das Allylsulfon in eisessigsaurer Lösung bei 120° an. Das aus Alkohol in weifsen, körnigen Krystallen, die in Aether schwer löslich sind, erhaltene *Monobrompropyl-β-naphtylsulfon*, $CH_3.CHBr.CH_2.SO_2.C_{10}H_7$, schmilzt bei 124° und giebt mit Wasser auf 150° erhitzt, das bei 137° schmelzende Oxypropyl-β-naphtylsulfon, $CH_3CHOHCH_2.SO_2.C_{10}H_7$. Denselben Körper erhält man auch, wenn man das aus Eisessig-Jodwasserstoff bei 120° erhaltene Monojodpropyl-β-naphtylsulfon, $CH_3.CH.J.CH_2.SO_2C_{10}H_7$, Schmelzp. 106°, mit Wasser zersetzt. Aus dem Monobromproduct bildet alkoholisches Kali schwierig das Allylsulfon zurück. — Das aus Propylenbromid und naphtalinsulfinsaurem Salz dargestellte *Propylen-β-dinaphtylsulfon*, $CH_3.CH.(SO_2C_{10}H_7).CH_2(SO_2C_{10}H_7)$, bildet aus Alkohol weifse, blätterige Krystalle, die bei 123° schmelzen. Das *Trimethylen-β-dinaphtylsulfon* aus Trimethylenbromid ist ein weifser Körper vom Schmelzp. 145°. Behandelt man Allyltribromid mit dem naphtalinsauren Salz in alkoholischer Lösung bei 120° im Rohre, so erhält man das nur in Eisessig und Benzol und auch hier schwer lösliche *Allyl-β-trinaphtylsulfon* vom Schmelzp. 230°. Dieser selbe Körper sollte entstehen, wenn das Dibromid des Allyl-β-naphtylsulfons mit β-sulfinsaurem Salz behandelt würde, es resultirte jedoch ein Körper vom Schmelzp. 157°, der auch in geringer Menge bei der Darstellung des Trisulfons beobachtet war. Die Analyse stimmte auf ein *Dinaphtylsulfonpropan*, $C_3H_6(SO_2C_{10}H_7)_2$, mufste also isomer und zwar stereoisomer sein mit dem Propylen- und Trimethylen-β-dinaphtylsulfon. Analog konnte ein Phenylsulfonnaphtylsulfonpropan, $C_3H_6.SO_2C_6H_5.SO_2C_{10}H_7$, Schmelzp. 123°, aus dem Dibromid und benzolsulfinsaurem Salz erhalten werden. Der *Thioäther*, $C_2H_3(SC_{10}H_7)_2.CH_2SO_2C_{10}H_7$, wurde aus dem Dibromid und β-Naphtylsulfhydrat in absolut alkoholischer Lösung durch Einwirkung von Natrium erhalten und bildet einen äther- und alkoholunlöslichen, aus Eisessig in gelblichen Körnern krystallisirenden Körper, der sich nicht zu dem Trisulfon oxydiren liefs. Dargestellt wurde ferner das *Allyl-α-naphtylsulfon*, das aus Alkohol in monoklinen Säulen vom Schmelzp. 67° erhalten wird. *Mr.*

O. Hinsberg und A. Himmelschein. Ueber Oxy- und Aminoderivate des Diphenylsulfons [1]). — Um die intermediär bei der Oxydation von Aminen, Phenolen und Amidophenolen auftretenden Chinoide (worunter Verfasser Verbindungen vom Typus des Chinons, $O=C_6H_4=O$, oder Diimids, $NH=C_6H_4=NH$, verstehen) zu fassen, bedienen sich Verfasser der Benzolsulfinsäure [2]), die sich mit Chinoiden glatt verbindet unter Bildung von Diphenylsulfonderivaten. Hydrochinon wird bei Gegenwart von Benzolsulfinsäure mit Kaliumbichromat versetzt, es wurde das auch aus Chinon dargestellte *p-Dioxydiphenylsulfon*, $1,4.(OH)_2C_6H_3.SO_2C_6H_5$, erhalten. Aus Brenzcatechin wurde bei der Oxydation das Chinoid ebenfalls mit der Sulfinsäure isolirt; es fällt ein hellgrün gefärbter, chromhaltiger Niederschlag, der durch Essigsäure zu Chromacetat und dem Sulfon zersetzt wird. Aus Wasser umkrystallisirt und bei 100° getrocknet, schmolz das *o-Dioxydiphenylsulfon* bei 143 bis 145°. Färbt Beizen an, giebt gelbe Alkalisalze und mit Eisenchlorid blaugrüne Reaction. In analoger Reaction wurde *1,2,3-Trioxydiphenylsulfon* aus Pyrogallol in Tafeln erhalten, die bei 188° schmelzen, mit Eisenchlorid sich blau färben und sonst gleiches chemisches Verhalten zeigen. *Diphenyldisulfon-p-phenylendiamin*, $1,4(NH_2)C_6H_2\,2,5(SO_2C_6H_5)$, schmilzt bei 115°, wenig löslich, im Gegensatz zu den vorgenannten, in Wasser und in Aether, in Alkohol leicht. Weitere Oxydation führt zu einer rothen Base. Die Salze färben sich an der Luft schnell violett. Giebt eine farblose Diacetylverbindung. p-Amidodimethylanilin, $N(CH_3)_2C_6H_4NH_2$, giebt bei der Oxydation bei Gegenwart der Sulfinsäure *Diphenyldisulfondimethyl-p-phenylendiamin*:



Identisch mit der aus dem Chinoidreagens und Nitrosodimethylanilin erhaltenen Verbindung. Das schwach gelblich gefärbte *Diphenyldisulfon-o-aminophenol* schmilzt bei 115°, bildet gelbe Alkalisalze, fällt durch starke Laugen aus und ist in Wasser ziemlich schwer löslich. Das Chlorhydrat ist gelbbraun. *Mr.*

F. Krafft und R. E. Lyons. Ueber Diphenylselenon [3]). — Das den Sulfonen entsprechende *Diphenylselenon*, $C_6H_5.SeO_2.C_6H_5$, wurde durch Oxydation des Diphenylselenoxyds mittelst Kaliumpermanganats in neutraler oder schwach alkalischer Lösung dar-

---

[1]) Ber. 29, 2023—2029. — [2]) Daselbst, S. 2019—2023. — [3]) Daselbst, S. 424—428.

gestellt. Zur Darstellung des Selenoxyds kann man entweder Selenidbromid, $(C_6H_5)_2SeBr_2$, durch Natronlauge zersetzen, oder aus der Lösung des Phenylselenids, $(C_6H_5)_2Se$, in concentrirter Salpetersäure durch Zugabe von concentrirter Salzsäure das Diphenylselenidchlorid, $(C_6H_5)_2SeCl_2$, ausfällen, dieses durch verdünnte Natronlauge zersetzen und das Selenoxyd durch stärkere Natronlauge abscheiden. Die Oxydation des auf diese Weise aus 30 g Diphenylselenid erhaltenen Selenoxyds wird durch halbstündiges Kochen mit 18 g Kaliumpermanganat und 250 g Wasser ausgeführt. Nach Zerstörung des überschüssigen Permanganates durch Alkohol wird das eingedampfte Filtrat mit Xylol ausgezogen. Dem Manganschlamm entzieht man die Hauptmenge des Selenons durch 30 proc. Weingeist. Ausbeute 26 bis 27 g reines Selenon. Das Diphenylselenon krystallisirt aus schwachem Weingeist in farb- und geruchlosen, rhombischen Täfelchen, es schmilzt bei 155° und siedet unter 9,5 mm Druck nicht ganz unzersetzt bei 270 bis 271°. Bei starkem, schnellem Erhitzen verpufft es unter Aufflammen, bei vorsichtigem Erhitzen findet ziemlich glatte Sauerstoffabspaltung und Rückbildung von Diphenylselenid statt. Beim Erhitzen mit Schwefel wird es unter heftiger Reaction und Bildung von Schwefeldioxyd zu Diphenylselenid reducirt. Diese Bildungsweise des Diphenylselenids ist analog seiner vortheilhaftesten Darstellungsmethode aus Sulfobenzid und Selen:



$$(C_6H_5)_2SO_2 + Se = (C_6H_5)_2Se + SO_2.$$

Durch Salzsäure wird das Selenon, im Gegensatz zu dem Sulfobenzid, das unverändert bleibt, unter Entwickelung von Chlorgas in Diphenylselenidchlorid übergeführt. Beim Eintragen von Diphenyldiselenid, $(C_6H_5)_2Se_2$, in Salpetersäure vom spec. Gewicht 1,4 erhält man schwere Krystallnadeln, deren Zusammensetzung, $C_6H_5.SeO_2H.HNO_3$, dieselben als das *Nitrat der phenylselenigen Säure* erkennen läſst. Die mit Ammoniak neutralisirte Lösung des Körpers giebt auf Zusatz von Silberlösung einen körnig-krystallinischen, weiſsen Niederschlag von phenylselenigsaurem Silber, $C_6H_5.SeO_2Ag$. — Die Existenz des erwähnten Nitrates bestätigt eine Beobachtung Rathke's [1]), welcher aus einer Lösung des Aethyldiselenids in Salpetersäure mit Salzsäure Krystalle des Körpers $\overset{IV}{Se}(C_2H_5)(OH)_2Cl$ erhielt. Dieser Ansicht entsprechend würde das obige Phenylderivat $\overset{IV}{Se}(C_6H_5)(OH)_2NO_3$ zu schreiben und in Analogie mit den Sulfinsalzen zu bringen sein. *Hr.*

[1]) JB. f. 1869, S. 215.

F. Krafft und A. Kaschau. Ueber die Synthese der aromatischen Selenverbindungen vermittelst Chloraluminium[1]). — Diese Abhandlung enthält die durch zahlreiche experimentelle Daten begründete Zurückweisung einer Erwiderung von C. Chabrié[2]), welche derselbe auf eine sachgemäfse Kritik seiner früheren Arbeit über das vorstehende Thema von F. Krafft und R. E. Lyons[3]) erlassen hat. *Hr.*

Nitro-, Nitroso- und Nitraminderivate.

C. A. Lobry de Bruyn et F. H. van Leent. Contribution à l'étude des corps aromatiques nitrés[4]). — Verfasser liefsen Salzsäure bei hoher Temperatur (260°) auf hoch nitrirte aromatische Verbindungen einwirken und erzielten im Allgemeinen den Ersatz der Nitrogruppen durch Chlor. Symmetrisches Trinitrobenzol gab neben wenig Tetrachlorderivat das symmetrische Trichlorbenzol, o-Dinitrobenzol das o-Dichlorbenzol, m- und p-Dinitrobenzol die entsprechenden Dichlorbenzole neben wenig höher chlorirten Producten, Tetranitronaphtalin ein Tetrachlornaphtalin und Trinitrobenzoësäure unter Abspaltung von Kohlensäure Trichlorbenzol. Auch die Ersetzung der Nitrogruppen durch Brom gelang; o-Dinitrobenzol lieferte beim Erhitzen mit Bromwasserstoffsäure auf 250 bis 260° das entsprechende Dibromderivat. *Th.*

Karl Elbs. Ueber die elektrolytische Reduction des Nitrobenzols[5]). — Der gröfste Theil der bei der Gattermann'schen Reduction des Nitrobenzols verwandten Schwefelsäure wird durch Essigsäure ersetzt, und in variirten Versuchen entstehen dadurch gröfsere Ausbeuten an p-Amidophenol, aber auch an dem stets als Nebenproduct (auch bei ausschliefslicher Benutzung von Schwefelsäure) auftretenden Anilin. Niedrigere Temperaturen (25 bis zu 50° statt 50 bis zu 85°) verringern die Ausbeute an den zwei genannten Producten, neben welchen je nach den Versuchsbedingungen Azoxybenzol, p-Amidophenolsulfosäure, p-Acetamidophenylacetat (Diacetyl-p-amidophenol), Acetamidophenol und etwas Farbstoff sich bilden. Die Anilinbildung an Blei- und Zinkkathoden (nicht aber an Platinkathoden nach Häufsermann) unter bestimmten Umständen wird ihrem Mechanismus nach zu erklären versucht. Es erscheint dem Verfasser die Anilinbildung

[1]) Ber. 29, 428—435. — [2]) Bull. soc. chim. 11, 1080. — [3]) Ber. 27, 1765. — [4]) Rec. trav. chim. Pays-Bas 15, 84; Ref.: Bull. soc. chim. [3] 15, 825. — [5]) Zeitschr. Elektrochem. 2, 472—475.

bei seinen oben genannten Versuchen, auch an Platinkathoden, durch Umlagerung des Azoxybenzols (durch anwesende Schwefelsäure) in p-Oxazobenzol und Reduction desselben unter Spaltung in Anilin- und p-Amidophenol möglich (statt der intermediären Phenylhydroxylaminbildung nach Gattermann). Diese Vermuthung soll auf ihre Richtigkeit geprüft, auch will der Verfasser die Nitrokörper allgemein in mit Schwefelsäure versetzter Essigsäure untersuchen. *Sch.*

W. Loeb. Die elektrolytische Reduction aromatischer Nitrokörper[1]). — Später eingehender zu referirende Anschauungen des Verfassers über Reduction in alkalischer und saurer Lösung lassen gelöste, nicht elektrolytisch dissociirte Atomcomplexe, z. B. $RN(OH)_4$, aus dem Nitrokörper $RN\langle{}^{O}_{O}$ und 2 Mol. Lösungswasser entstehend annehmen. Jede Reduction mittelst Metall beruht nun allgemein auf dem Bestreben und Vermögen desselben, Hydroxylgruppen zu bilden, bezw. jenen Atomcomplexen zu entziehen. Die Reduction kann nur dann zur Wasserstoffaufnahme Seitens des zu reducirenden Körpers führen, wenn nach beendigter Entziehung von Hydroxyl das reducirende Metall Wasser unter Wasserstoffentwickelung zu zersetzen vermag. — Es werden nun o-, m- und p-Nitrobenzoësäure neben o-Nitrophenol in alkalischer Lösung (mit Platinelektroden) an der Kathode bis zu beginnender Wasserstoffentwickelung elektrolysirt (5 bis 6 Volt Elektrodenspannung; 0,8 bis 1,3 Amp. Stromstärke, Thondiaphragma, Anode in Natronlauge). Aus o-Säure entstand *o-Hydrazobenzoësäure* (durch Ueberführung in o-Diamidodiphensäure mit 5 bis 10 Proc. Ausbeute nachgewiesen) und *o-Azoxybenzoësäure* (50 Proc.). Eindampfen der ursprünglichen, salzsauer gemachten, elektrolysirten Lösung mit Ammoniak erzeugte einen amorphen, blauen Körper. Nach obiger Theorie sind zunächst Azoxy- und Azosäure durch die reducirende Wirkung des stark positiven Natriums entstanden, mehr Sauerstoff als letzteres vermag auch der nascirende, weniger positive Wasserstoff nicht fortzunehmen, sondern nur aus Azo-, Hydrazosäure zu bilden. Aus m- und p-Nitrobenzoësäure wurden fast quantitativ, gemäfs dem Gesagten, die entsprechenden *Azosäuren* (die p-Säure durch Abscheidung des Natriumsalzes) gewonnen, am positiven Pol fand sich wenig unverändert gebliebene Nitrosäure. — o-Nitrophenol ergab 60 Proc. der angewandten Substanz an *o-Amidophenol.* *Sch.*

---

[1]) Zeitschr. Elektrochem. 2, 529—534.

A. Wohl. Verfahren zur Darstellung aromatischer Hydroxylaminverbindungen[1]). — Bei der Reduction der aromatischen Nitroverbindungen zu Hydroxylaminen kann man die Reductionswirkung durch Verwendung von verkupfertem Zinkstaub wesentlich erhöhen. *Sd.*

Hans Wislicenus. Glatte Reduction der Nitrogruppe zur Hydroxylamingruppe[2]). — Verfasser, der in Gemeinschaft mit Kaufmann[3]) früher zeigte, dafs sich das amalgamirte Aluminium als neutrales Reductionsmittel gut zur Reduction des Nitrobenzols zu Phenylhydroxylamin eignet, giebt jetzt als das vortheilhafteste Verfahren zur glatten Ueberführung der Nitrokörper in die Hydroxylderivate Folgendes an: Die Lösung des Nitrokörpers in mindestens der 10 fachen Menge gewöhnlichen Aethers wird mit frisch bereitetem amalgamirtem Aluminium versetzt und allmählich Wasser zugegeben, so dafs die ätherische Lösung trotz Kühlung mit Eis energisch siedet. Es ist zweckmäfsig, die Reaction schnell verlaufen zu lassen; längere Dauer begünstigt die Anilinbildung ebenso, wie höhere Temperatur. Die Temperatur des siedenden Aethers scheint die günstigste zu sein. *Th.*

Eug. Bamberger u. Maja Knecht. Ueber die Reduction der Nitro- zur Hydroxylamingruppe[4]). — Verfasser fanden in der gemeinsamen Anwendung von Zinkamalgam und Aluminiumsulfat ein erfolgreich anwendbares Mittel zur Verwandlung von Nitro- in Hydroxylaminverbindungen. So wurden aus Nitrobenzol 85 Proc. der theoretischen Ausbeute an reinem Phenylhydroxylamin nach folgender Vorschrift erhalten. 5 g Nitrobenzol in 50 ccm Alkohol (95 Proc.) wurden mit einer Lösung von 12 g käuflichem Aluminiumsulfat in 100 g Wasser, dann mit 250 g 5 proc. Zinkamalgam versetzt und zwei Stunden kräftig durchgeschüttelt, indem durch zeitweiliges Einstellen in Eiswasser dafür gesorgt wurde, dafs die Temperatur nicht viel über 5° stieg. Die von dem Zinkhydroxydschlamm rasch abgesaugte Flüssigkeit wurde sofort durch Abdestilliren von Alkohol befreit, nach dem Erkalten mit Kochsalz versetzt und ausgeäthert. *Th.*

Victor Meyer. Ueber die Salzbildung des Trinitrobenzols[5]). — Entgegen der Ansicht von Lobry de Bruyn, welcher die Bildung farbiger Lösungen bei der Einwirkung von Alkalien auf hochnitrirte aromatische Körper auf eine Abspaltung von Nitro-

[1]) Patentbl. **2**, 138; D. R.-P. Nr. 84891 vom 13. Juli 1893. — [2]) Ber. **29**, 494—495. — [3]) Ber. **28**, 1326 u. 1983. — [4]) Ber. **29**, 863—864. — [5]) Daselbst, S. 848—850.

gruppen unter Bildung von salpetriger Säure zurückführt, hat Verfasser in unzweideutiger Weise festgestellt, dafs das Trinitrobenzol sich mit verdünnten wässerigen Alkalien intensiv roth färben kann, ohne dabei salpetrige Säure abzuspalten. Er erinnert daran, dafs er früher aus dem Dinitrothiophen, welches sich bekanntlich mit Alkohol und einem Tropfen Kali prachtvoll roth färbt, ein unlösliches Silbersalz isoliren konnte, welches beim Verreiben mit Salzsäure reines Dinitrothiophen regenerirte. Die Erfahrungen sprechen demnach dafür, dafs Kernwasserstoffatome hochnitrirter Benzol- und Thiophenderivate durch Metalle ersetzbar sind. Verfasser ist überzeugt, dafs die schöne, tief orange gefärbte alkalische Lösung der symmetrischen Trinitrobenzoësäure das Salz $C_6H(NO_2)_3K.COOK$ enthält, und dafs die rothe Flüssigkeit, welche bei der Einwirkung verdünnter wässeriger Alkalilauge auf Trinitrobenzol entsteht, ein analoges Salz dieses Nitrokohlenwasserstoffs ist. *Th.*

Konowalow. Action de l'acide azotique sur les butylbenzènes [1]). — Verfasser berichtet über die Nitrirung isomerer Butylbenzole. Das normale Butylbenzol giebt bei zweitägigem Behandeln mit Salpetersäure vom spec. Gew. 1,075 im geschlossenen Rohre bei 100° (auf 4 ccm Kohlenwasserstoff 20 ccm Säure) neben wenig Benzoësäure ein der Formel $C_{10}H_{13}NO_2$ entsprechendes Nitroproduct, welches eine farblose, in Kältemischung nicht erstarrende Flüssigkeit bildet, die bei 25 mm Druck bei 151 bis 152° destillirt, bei 758 mm Druck bei 250 bis 256° jedoch unter Zersetzung. Es ist leicht löslich in concentrirter Natron- oder Kalilauge, aus diesen Lösungen scheiden sich beim Abkühlen die Alkalisalze, welche auch in Alkohol löslich sind, krystallinisch ab. Das Eisensalz bildet einen rothen, in Wasser unlöslichen Niederschlag, der sich in Aether und in Benzol mit rother Farbe löst; das Kupfersalz ist unlöslich in Wasser, Benzol und Aether. Die Alkalisalzlösung giebt mit salpetrigsaurem Kali und Schwefelsäure Blaufärbung. Mit Brom liefert das Kalisalz ein in Alkali unlösliches, bei 55 bis 56° schmelzendes, krystallinisches Monobromderivat. Die Constitution des Nitrokörpers ist höchst wahrscheinlich folgende: $C_6H_5.CHNO_2.CH_2.CH_2.CH_3$. Durch Reduction mit Zinn und Salzsäure wurde ein bei 748 mm Druck bei 220 bis 220,5° siedendes Amin erhalten, welches ein bei 184 bis 184,5° schmelzendes, in gelben Schuppen krystallisirendes Platindoppelsalz von der Zusammensetzung $(C_{10}H_{13}NH_2.HCl)_2$

[1]) J. Soc. phys. chim. R. 27, 421; Ref.: Bull. soc. chim. [3] 16, 521—526.

$PtCl_4$ gab. Das Isobutylbenzol, $C_6H_5.CH_2.CH.(CH_3)_2$, liefert unter denselben Bedingungen fast nur ein in Alkalien leicht lösliches Nitroproduct, $C_{10}H_{13}NO_2$, als farbloses, in Kältemischung nicht erstarrendes Oel, welches unter 25 mm Druck bei 145 bis 146° übergeht, bei gewöhnlichem Luftdruck unter Zersetzung bei ca. 244° siedet. Die Lösung des gut krystallisirenden Natronsalzes wird nicht gefällt durch $CaCl_2$, $BaCl_2$, giebt dagegen mit den Schwermetallsalzen Fällungen, die zum Theil in Aether oder Benzol löslich sind. Die mit Silbernitrat und Quecksilberoxydulsalz erhaltenen Niederschläge schwärzen sich sehr schnell. Die Alkalisalzlösung giebt mit Brom ein in Alkalien unlösliches, flüssiges Monobromderivat. Die Constitution des Nitroproductes entspricht der Formel $C_6H_5.CH.NO_2.CH.(CH_3)_2$. Das aus der Nitroverbindung erhaltene Amin siedet unter 748 mm Druck bei 213,5 bis 215°. Das Platindoppelsalz bildet gelbe Schuppen, die sich bei 206° schwärzen, ohne zu schmelzen. Das tertiäre Butylbenzol, $C_6H_5.C.(CH_3)_3$, reagirt nicht so leicht wie die isomeren. Man mufs Salpetersäure vom spec. Gew. 1,2 bei 120° einwirken lassen. Die so erhaltene, durch Destillation mit Wasserdämpfen gereinigte Nitroverbindung bildet ein in Alkalien beim Erwärmen lösliches, gelbes Oel, welches bei 15 mm Druck bei 141 bis 143° siedet, der Formel $C_{10}H_{13}NO_2$ entspricht und ein bei 34 bis 35° schmelzendes Monobromderivat bildet. Der Verbindung kommt die Formel $C_6H_5C.(CH_3)_2CH_2NO_2$ zu. Verfasser schliefst aus seinen Beobachtungen Folgendes: 1. Die Gruppe C_6H_5 erleichtert den Eintritt der Nitrogruppe an das mit dem Benzolkern direct verbundene Kohlenstoffatom. Obgleich das Isobutylbenzol die Gruppe CH enthält, welche bei den Fettkörpern besonders leicht nitrirt wird, tritt hier die NO_2-Gruppe nicht in die CH-, sondern in die mit dem Benzolkern verbundene CH_2-Gruppe. 2. Die Gruppe CH_3 kann, auch wenn sie nicht direct an den Benzolkern gebunden ist, ebenfalls nitrirt werden, jedoch bedarf es hierzu stärkerer Salpetersäure und einer höheren Temperatur. *Th.*

Dinesmann. Künstlicher Moschus[1]). — Man stellt auf gewöhnlichem Wege Butyltoluidin (Amidobutyltoluol) dar, nitrirt dieses mit Salpetersäure in Gegenwart von Eis, diazotirt mit salpetriger Säure und reducirt die Diazoverbindung mit Kupferoxydul. Man erhält so das Nitrobutyltoluol, welches mit einem Gemische von Salpeter- und Schwefelsäure in das Trinitroderivat übergeführt wird. *Sd.*

---

[1]) Monit. scientif. [4] 10, 93; Franz. Pat. Nr. 250613 vom 28. Sept. 1895.

Fabriques de Produits Chimiques de Thann et de Mulhouse in Thann, Elsafs. Verfahren zur Herstellung von künstlichem Moschus[1]. — An Stelle der Kohlenwasserstoffe Butyltoluol und Butylxylol[2] können auch mit Vortheil m-Brombutyltoluol, m-Chlorbutyltoluol und m-Jodbutyltoluol nitrirt werden. Die erhältlichen Trinitroderivate dieser m-Halogenbutyltoluole besitzen einen intensiven Moschusgeruch und sollen als Riechstoffe Verwendung finden. Das *Trinitrobrombutyltoluol* schmilzt bei 129°, die entsprechende *Chlor*verbindung bei 82° und die entsprechende *Jod*verbindung bei 152°. *Sd.*

Fabriques de Produits Chimiques de Thann et de Mulhouse in Thann, Elsafs. Verfahren zur Darstellung von künstlichem Moschus[3]. — An Stelle der Kohlenwasserstoffe[4] kann man für den angeführten Zweck auch die vom Butylxylol sich ableitenden fettaromatischen Ketone, die am besten nach der Methode von Friedel und Crafts dargestellt werden, verwenden, indem man sie auf übliche Weise in die entsprechenden Dinitroverbindungen überführt. Aus dem Butylxylylmethylketon kann man so das bei 137° schmelzende *Dinitrobutylxylylmethylketon*, $C_6(CH_3)_2(C_4H_9)(NO_2)_2.COCH_3$, aus Butylxylylpropylketon das bei 128° schmelzende *Dinitrobutylxylylpropylketon* und aus Butylxylylisobutylketon das bei 150,5° schmelzende *Dinitrobutylxylylisobutylketon* gewinnen. *Sd.*

Ch. Gafsmann. Zur Bildung der Dinitronaphtaline. II[5]. — Verfasser hat durch Versuche festgestellt, dafs das *Peridinitronaphtalin* sich vorzugsweise bei Verwendung möglichst starker Schwefelsäure und Salpetersäure bildet. Ferner fand er, dafs die Bildung des 1,5- und 1,8-Dinitronaphtalins wesentlich eine Function der dabei auftretenden Temperatur (in der zweiten Phase) ist. *1,8-Dinitronaphtalin* bildet sich hauptsächlich bei möglichst niedriger Temperatur, speciell im Anfange, beim Nitriren und bei langsamer Einwirkung; das Erhitzen beim Ende der Reaction scheint nur beschränkten Einflufs auf die Bildung des Reactionsproductes zu haben. Die Concentration der angewendeten Säuren ermöglicht diese Bedingung, wenn man sie so viel als möglich erhöht. *1,5-Dinitronaphtalin* dagegen bildet sich am besten bei höherer Temperatur im Anfang der zweiten Phase, die Gegenwart

---

[1]) Patentbl. 2, 361; D. R.-P. Nr. 86447 vom 7. März 1895. — [2]) JB. f. 1890, S. 919. — [3]) Ber. 29, Ref. 570; D. R.-P. Nr. 87130. — [4]) Ber. 23, Ref. 363; 27, Ref. 284; 28, Ref. 78, 523, 1081; 29, Ref. 461. — [5]) Ber. 29, 1521—1522.

concentrirter Säuren ist also hier von Nachtheil für die Proportion des gesuchten α-Dinitronaphtalins. *Wt.*

Ch. Gafsmann. Untersuchung des Peridinitronaphtalins[1]. — Von den beiden Dinitronaphtalinen wird die bei 214° schmelzende 1,5-Verbindung als das α-Dinitronaphtalin, die bei 170° schmelzende 1,8-Verbindung als das β-Dinitronaphtalin bezeichnet. Verfasser weist darauf hin, dafs bei der Nitrirung von Naphtalin die Menge an 1,8-(β)-Dinitronaphtalin in dem gebildeten Nitrirungsproducte von der Concentration der angewandten Säuren und der Reactionstemperatur abhängt und giebt im Folgenden verschiedene Darstellungsweisen für die beiden Dinitronaphtaline an: 1. Man trägt 128 g Naphtalin in kleinen Portionen in 110 g Salpetersäure von 61,7 Proc. HNO_3-Gehalt ein, läfst, nachdem das Mononitroderivat sich gebildet hat, erkalten und giebt dann ein abgekühltes Gemisch von 300 g Schwefelsäure von 93 Proc. H_2SO_4-Gehalt, 100 g rauchende Schwefelsäure von 60 Proc. Anhydridgehalt und 150 g Salpetersäure von 61,7 Proc. HNO_3-Gehalt hinzu. Man läfst unter stetem Umrühren erkalten, erwärmt dann 12 Stunden auf dem Wasserbade und giefst nach dem Erkalten die Masse in fünf Liter Wasser. Die Trennung der beiden Dinitronaphtaline geschieht hier in der Weise, dafs man das gepulverte Reactionsproduct so lange mit Aceton extrahirt, bis der Rückstand den Schmelzp. 210 bis 214° zeigt. Das so gewonnene *α-Dinitronaphtalin* wird durch Umkrystallisiren aus Toluol vollends gereinigt. Aus den Acetonlösungen erhält man dann das *β-Dinitronaphtalin*. Man erhält auf diese Weise 36,2 Proc. an α-Dinitronaphtalin und 52,7 Proc. an β-Dinitronaphtalin. 2. Man verfährt ganz wie oben, nur vermeidet man beim Zusatz der Salpetersäuremischung jede Erwärmung und läfst schliefslich die Masse 24 Stunden in der Kälte stehen. Die Ausbeute beträgt hier 27 Proc. α-Dinitronaphtalin und 67 Proc. β-Dinitronaphtalin. 3. Man nitrirt 128 g Naphtalin mit 260 g Salpetersäure von 61,7 Proc. HNO_3-Gehalt, fügt, wenn das gebildete Mononitronaphtalin als ölige Masse auf der Flüssigkeit schwimmt, langsam das abgekühlte Gemisch von 300 g Schwefelsäure von 92 Proc. H_2SO_4-Gehalt und 100 g rauchende Schwefelsäure von 60 Proc. Anhydridgehalt hinzu, erhitzt eine bis zwei Stunden und giefst das Product in Wasser. Die Ausbeute beträgt hier 10 Proc. Mononitronaphtalin, 21,1 Proc. α-Dinitronaphtalin und 52 Proc. β-Dinitronaphtalin. 4. Man trägt 128 g Naphtalin unter Vermeidung jeglicher Temperaturerhöhung

[1]) Compt. rend. 122, 937—939.

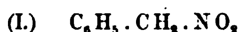
in ein Gemisch von 260 g Salpetersäure von 61,7 Proc. HNO_3-Gehalt, 300 g gewöhnliche Schwefelsäure von 92 Proc. H_2SO_4-Gehalt und 200 g rauchende Schwefelsäure von 60 Proc. Anhydridgehalt ein und erhitzt noch, nachdem die Nitrirung vollendet, 10 Stunden im Wasserbade. Die Ausbeute beträgt hier 23,8 Proc. α-Dinitronaphtalin und 67,9 Proc. β-Dinitronaphtalin. *Wt.*

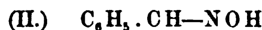
Die Badische Anilin- und Sodafabrik zu Ludwigshafen a. Rh.[1]) beschrieb ein Verfahren zur Darstellung eines schwarzen Baumwollfarbstoffs aus dem α_1-α_4-Dinitronaphtalin. Wird dasselbe, in reinem Zustande oder im Gemisch mit α_1-α_3-Dinitronaphtalin, in einer Verdünnung von 1 : 120 mit 3 bis 5 Mol. Schwefelnatrium siedend reducirt, so entsteht überwiegend ein in Soda unlöslicher Farbstoff, während sich bei der Reduction in kalter, concentrirter Lösung mit nur 2 bis 4 Mol. Schwefelnatrium hauptsächlich ein in Soda löslicher Farbstoff bildet. Beide Farbstoffe sind dadurch ausgezeichnet, daſs sie ungebeizte Baumwolle im heiſsen, stark sodaalkalischen Bade unter Zusatz von Traubenzucker intensiv und echt schwarz färben. Sie lassen sich auch direct auf der Faser erzeugen. *Ca.*

Dieselbe[2]) berichtete später, daſs der in Soda unlösliche Farbstoff ihres vorstehenden Verfahrens beim längeren Digeriren mit verdünnter Natronlauge oder anderen stark alkalischen Lösungen, wie z. B. Natriumsulfid, bei etwa 100° in einen Farbstoff übergeführt wird, der sich leicht in Wasser löst und ungebeizte Baumwolle bereits in der Kälte tief schwarz zu färben vermag. Dasselbe Färbevermögen zeigt auch der in Soda lösliche Farbstoff, so daſs eine Trennung der in Soda löslichen und unlöslichen Reductionsproducte des α_1-α_4-Dinitronaphtalins nicht erforderlich ist, um schlieſslich einen wasserlöslichen, die vegetabilische Faser in der Kälte direct schwarz färbenden Farbstoff zu erhalten. Statt des reinen α_1-α_4-Dinitronaphtalins läſst sich auch ein Gemisch mit α_1-α_3-Dinitronaphtalin verwenden. *Ca.*

A. Hantzsch und Otto W. Schultze. Ueber Isomerie beim Phenylnitromethan[3]). — Verfasser haben gefunden, daſs das Phenylnitromethan in zwei Isomeren existirt, deren eines den längst bekannten echten Nitrokörper von der Formel (I.) darstellt, während das neue Isomere als eine hydroxylhaltige, labile Nebenform angesehen werden muſs, für welche die Constitutionsformel (II.) vorläufig gewählt wird:

[1]) D. R.-P. Nr. 84989 v. 28. Mai 1893; Ber. **29**, Ref. **204**. — [2]) D. R.-P. Nr. 88847 vom 1. Nov. 1894; Ber. **29**, Ref. 937. — [3]) Ber. **29**, 699—703.


(I.) $C_6H_5.CH_2.NO_2$
Phenylnitromethan

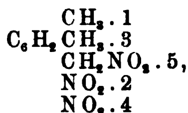

(II.) $C_6H_5.CH—NOH$ (mit O-Brücke)
Phenylisonitromethan.

Während aus dem Natriumsalz des Phenylnitromethans durch Kohlensäure oder verdünnte Essigsäure das bekannte ölige Nitroproduct ausgeschieden wird, entsteht bei der Zersetzung des Natriumsalzes durch überschüssige Mineralsäure, bei Vermeidung allzu starker Erwärmung, eine weifse, krystallinische Fällung des Isonitroderivates. Das direct gefällte Product löst sich leicht in Aether und Alkohol, etwas schwerer in Benzol, fast gar nicht in Petroläther. Aus der kalten ätherischen Lösung wird es durch Petroläther in Form weifser Kryställchen ausgefällt, die bei 74 bis 76° schmelzen. Das neue Isomere ist nicht allein stärker sauer als das gewöhnliche Phenylnitromethan, sondern es scheint auch allein direct Salze zu geben. Während der ölige Nitrokörper sich in Alkalicarbonaten nur schwierig und langsam auflöst, wird die Isoverbindung schon von kalter Soda leicht aufgenommen, allerdings ohne Kohlensäureentwickelung, also unter Bildung von Bicarbonat. Zum Unterschied von der öligen Verbindung giebt die alkoholische Lösung des krystallinischen Körpers mit Eisenchlorid eine intensive rothbraune Färbung. Das neue Isomere ist die labile Form. Läfst man das gefällte krystallinische Product einige Zeit unter der Säure stehen, so geht es in den öligen Körper über, beim Erwärmen, auch in ätherischer Lösung, vollzieht sich die Umwandlung sehr schnell. *Th.*

M. Konowalow. Ueber die Einwirkung von Säuren auf die Salze der Nitroverbindungen [1]). — Die Mittheilung von Hantzsch (Ber. 29, 863) über ein isomeres Phenylnitromethan veranlafst den Verfasser, schon vor Jahren angestellte Versuche mitzutheilen, nach welchen es ihm gelungen ist, in vielen Fällen durch Einwirkung von starken Säuren auf die Salze von Nitrokörpern Isomere zu erhalten, welche im Gegensatz zu den mit CO_2 ausgefällten eine Färbung mit $FeCl_3$ liefern. Die neue labile Form des Xylylnitromethans löst sich leicht in Soda und $FeCl_3$-Reaction, verwandelt sich bei Zimmertemperatur ziemlich schnell in die stabile Form, die sich nur langsam in Soda löst und keine $FeCl_3$-Reaction zeigt. Der Schmelzpunkt liegt ungefähr bei 63° unter Zersetzung, ist jedoch nicht scharf anzugeben, wegen des schnellen Ueberganges in die stabile Form. Labiles Diphenylnitromethan zeigt in Essigsäure Werthe für das Molekulargewicht, die

[1]) Ber. 29, 2193.

das einfache bedeutend überschreiten und in Benzol nahezu das Doppelte betragen. Der Schmelzpunkt liegt ungefähr bei 90°. Zersetzt sich unter Bildung von Benzophenonoxim, das bei 138 bis 140° schmilzt. Die labile Verbindung wird durch niedere Temperatur, sowie durch Lösen in Aether conservirt, im freien Zustande in 24 Stunden umgewandelt. Das labile Phenylisopropylnitromethan zeigt in Benzol nahezu das doppelte Molekül und schmilzt ungefähr bei 54°, lagert sich in die stabile Form um, indem dabei ein Keton und dessen Oxim entstehen. Nitromononaphten und secundäres Nitrodiisoamyl geben flüssige labile Verbindungen von saurer Natur, die die Eisenchloridreaction zeigen; Phenyläthylnitromethan liefert eine feste Verbindung. Vom Trinitromesitylen:



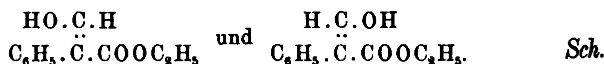
konnte keine labile Verbindung erhalten werden. *Mg.*

A. Hantzsch und Otto W. Schultze. Ueber Isomere der Nitrokörper[1]). — Laut früherer Publication[2]) existirt Phenylnitromethan in zwei Structurisomeren, deren zum Theil schon beschriebenes Verhalten und gegenseitige Umwandlung nun eingehend studirt werden. Namentlich vom Isophenylnitromethan (Schmelzp. 84° statt wie früher angegeben 74 bis 76°) werden weitere Umsetzungen mitgetheilt, sowie dafs Hollemann es vor der ersten Publication der Verfasser bereits dargestellt hat. Giebt wie alle Isonitrokörper in Aether mit Chlorwasserstoff (bezw. Acetylchlorid) himmelblaue Färbung. — Die aus p-Brombenzylbromid durch Umwandlung in das Jodid (Schmelzp. 80 bis 81°) erhaltenen zwei p-Bromphenylnitromethane schmelzen bei 60° (normal) und 80 bis 90° (Isoverbindung). Letztere geht rascher als die entsprechende bromfreie Verbindung in den normalen Bromkörper über und ist im Gegensatz zu letzterer sodalöslich. — Von Phenylcyanat werden der bromirte und bromfreie, echte Nitrokörper nicht angegriffen, wohl aber die Isomeren unter Wasserabspaltung. — Die Isomerisation im festen Zustande scheint bei dem i-Nitrophenylmethan nicht völlig glatt, wohl aber so bei dem entsprechenden Bromderivat vor sich zu gehen, wobei Wasser und verdünnte Säuren beschleunigend wirken. In Lösung ergiebt die abnehmende Eisenchloridreaction verminderte Isomerisations-

[1]) Ber. 29, 2251—2267. — [2]) Daselbst, S. 697.

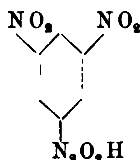
geschwindigkeit bei zunehmendem Gehalt und abnehmendem Wärmegrad; ferner nimmt sie (fast genau wie bei dem Formylphenylessigester) in der Reihenfolge der Lösungsmittel (Säuren und Eisessig) Wasser-, Alkohol-, Aether-, Benzol-Chloroform ab. — Es wird nachgewiesen, dafs die normalen Verbindungen beim Lösen in Alkali sofort nur ein Salz des Isonitrokörpers bilden, welcher, daraus durch Säuren abgeschieden, sich bald wieder zurückverwandelt. Von Davidson an bromfreien und bromirten Isokörpern ausgeführte Bestimmungen des molekularen Leitvermögens der Natronsalze derselben ergaben demgemäfs, dafs bei Zersetzung der letzteren durch genau äquivalente Salzsäuremenge die Leitfähigkeit sofort nach dem Säurezusatz (zu Beginn der Umwandlung) höher als die der entstehenden Kochsalzlösung ausfiel, nach der Isomerisation aber wegen des Auftretens geringer Mengen salpetriger Säure nicht ganz bis auf diesen Werth herabsank. Es besitzen also die normalen Verbindungen (auch zu Folge specieller Bestimmung an bromirter Substanz) so gut wie kein Leitvermögen, wohl aber die Isokörper, und wurde auch das anscheinend stärker als Essigsäure ausfallende des freien Isobromphenylnitromethans in Wasser bestimmt, indem man die rasche Isomerisation, selbst bei 0° in Lösung, durch stete Neusättigung mit frischer Substanz zu compensiren suchte. — Molekulargewichtsbestimmungen zeigten, dafs dem normalen Phenylnitromethan in Benzol das einfache, der Isoverbindung wahrscheinlich das doppelte Molekulargewicht zukommt, dem in Wasser gelösten Natronsalz derselben aber (unter Berücksichtigung der Dissociation in zwei Ionen) das einfache. — Die nicht sauren normalen Phenylnitromethane widerlegen die Lehre, dafs negative Substituenten durch blofse Fernewirkung ein an Kohlenstoff gebundenes Wasserstoffatom sauer machen. — Der sich anschliefsende Vergleich zwischen den Atomgruppen $CH_2.CO$ und $CH:C.OH$, bezw. $CH_2.NO_2$ und $(CHNO)OH$ in Bezug auf die Analogie der ihnen entsprechenden Isomeriefälle, sowie die Uebereinstimmung der Ansichten anderer Forscher mit denen der Verfasser und die aus ihrer Untersuchung für Nitroparaffine sich ergebenden Schlufsfolgerungen seien erwähnt. Für das Nitromethan werden zwei Formeln, $CH_3N{<}^{O}_{O}$ und $CH_2.N.ONa$ (mit $\diagdown O \diagup$ zwischen CH_2 und N), mit späterer, ausführlicher Begründung aufgestellt. $R.C(OH):N.OH$ entspricht dann einer Hydroxamsäure. Die bei der Isomerie des Phenylformylessigesters auftretenden zwei Salzreihen leiten sich

nach den Verfassern wahrscheinlich von derselben Endformel ab und wären stereomer:



Sch.

Otto W. Schultze. Ueber die Einwirkung von Hydroxylamin auf Nitrokörper[1]). — Verfasser berichtet über Versuche, welche gleichzeitig mit denen von Angeli (Ber. **29**, 1884) die Einwirkung von Hydroxylamin auf fette und aromatische Nitrokörper zum Gegenstande hatten. Aus symmetrischem Trinitrobenzol erhielt er mit Hydroxylamin das *Dinitronitrosophenylhydroxylamin:*



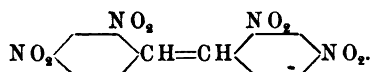
als gelben, in Alkohol, Aether, Benzol und Ligroin heifs und kalt schwer löslichen Niederschlag, der aus Essigäther in schönen prismatischen Krystallen von blaurothem Flächenschein umkrystallisirt, Schmelzp. 184 bis 185°, und n-Dinitrobenzol reagiren anscheinend nicht. Aus Nitromethan und Hydroxylamin erhielt er dagegen Lecco's Metazonsäure, $C_2H_4N_2O_3$, die, entgegen den Angaben Lecco's, bei 79 bis 80° statt bei 58 bis 60° schmilzt. Das Kalisalz besitzt die Formel $C_2H_3N_2O_3K$ und ist nur einbasisch zu erhalten. Die Einwirkung von Hydroxylamin auf Nitroäthan lieferte nicht ein analoges Product, sondern einen bei 93° schmelzenden, noch zu untersuchenden Körper. *Mg.*

F. Kehrmann u. E. Bauer. Ueber die Einwirkung von Schwefelnatrium auf p-Nitrochlorbenzol[2]). — Verfasser erhält aus p-Nitrochlorbenzol und Schwefelnatrium eine Reihe von Körpern. 1. p-Nitrothiophenol (Willigerodt, Ber. **18**, 331). 2. Nitroaminophenylsulfid, lange, orangefarbene Nadeln aus Benzol vom Schmelzp. 143°, unlöslich in Wasser, leicht löslich in organischen Lösungsmitteln, bildet ein Chlorhydrat (weifse Nadeln), ein Acetylproduct (Schmelzp. 193°) und kann auch durch partielle Reduction von Dinitrophenylsulfid erhalten werden, und giebt bei Reduction Di-p-diaminodiphenylsulfid, das Thioanilin von Merz und Weith, dieses liefert durch Eliminirung einer Amidogruppe 4-Nitrophenylsulfid, gelbe, prismatische Krystalle vom Schmelzp. 55°, das

[1]) Ber. **29**, 2287. — [2]) Daselbst, S. 2362.

zugehörige 4-Aminophenylsulfid stellt federartig gruppirte Krystalle vom Schmelzp. 93° dar. Je nach Bedingungen entstehen bei der Reaction aufserdem 3. Dinitrophenylsulfid, 4. Nitroamidophenylsulfid, 5. Diamidophenylsulfid, 6. p-Dichlorazoxylbenzol, 7. p-Cl-Anilin. *Mg.*

Krassousky. Sur le chlorure de dinitrobenzyle et le tétranitrostilbène[1]. — Durch Eintragen von p-Nitrobenzylchlorid in ein Gemisch von 1 Thl. rauchender Salpetersäure und 3 Thln. rauchender Schwefelsäure, Eingiefsen dieser Mischung in Eiswasser und Krystallisation des ausgeschiedenen Productes aus Aether wurde ein bei 32° schmelzendes *Dinitrobenzylchlorid* erhalten, in welchem, wie sich durch Reduction zum Diamidotoluol ergab, die beiden Nitrogruppen zu einander in meta-Stellung standen. Das analog der Bildung von Dinitrostilbenen[2] durch Einwirkung von Alkali auf p- und o-Nitrobenzylchlorid vom Verfasser aus dem Dinitrobenzylchlorid erhaltene *Tetranitrostilben* (Nadeln vom Schmelzp. 264 bis 266°) dürfte daher folgender Formel entsprechen:



Durch weitere Nitrirung des o-Nitrobenzylchlorids wurde kein einheitliches Dinitroderivat (Schmelzp. von 26 bis 40°) erhalten, jedoch befindet sich in diesem Gemenge das aus p-Nitrobenzylchlorid durch Nitriren erhaltene Dinitroproduct, da durch Einwirkung von Alkali das erwähnte Tetranitrostilben gewonnen werden konnte. *Th.*

C. Loring Jackson und W. R. Lamar. Ueber gewisse Derivate des Trichlordinitrobenzols[3]. — Das Verhalten des Trichlordinitrobenzols ist dem des Tribromdinitrobenzols nur in gewissen Reactionen analog und zeigt in anderen merkliche Unterschiede. Trichloranilin wurde nach der von V. Meyer und Sudborough[4] angegebenen Methode dargestellt, durch Behandeln mit Natriumnitrit in schwefelsaurer Lösung in Trichlorbenzol verwandelt und nitrirt. Das Trichlordinitrobenzol hat den Schmelzp. 129,5°. Beim Erhitzen mit Anilin entsteht ebenso wie aus Tribromdinitrobenzol Trianilidodinitrobenzol, Schmelzp. 179°. Ebenso wie im Tribromdinitrobenzol bei Behandlung mit Natrium-

---

[1] J. Soc. phys. chim. R. 27, 335; Ref.: Bull. soc. chim. [3] 16, 370—373. — [2] Ber. 6, 328; 21, 2071; 23, 1958; J. pr. Chem. 34, 43. — [3] Amer. Chem. J. 18, 664—685; Ref.: Chem. Centr. 67, II, 969. — [4] Ber. 27, 3151.

äthylat in der Kälte zwei Atome Brom durch Aethoxylgruppen ersetzt werden, entsteht auch aus dem Trichlordinitrobenzol bei gleicher Behandlung *Chlordinitroresorcindiäthyläther*, $C_6HCl(OC_2H_5)_2(NO_2)_2$, Schmelzp. 160°. Während aber aus der entsprechenden Bromverbindung durch Erhitzen mit Natriumäthylat das dritte Bromatom verdrängt und durch Wasserstoff ersetzt wird, wobei der bei 133° schmelzende Dinitroresorcindiäthyläther entsteht, wird unter den gleichen Bedingungen der Chlordinitroresorcindiäthyläther in ein Gemisch von *Dinitrophloroglucintriäthyläther*, $C_6H(NO_2)_2(OC_2H_5)_3$, Schmelzp. 104 bis 105°, und *Dinitrophloroglucindiäthyläther*, $C_6H(NO_2)_2(OC_2H_5)_2(OH)$, Schmelzp. 166°, verwandelt. Letztere Verbindung krystallisirt in gelblichweifsen Nadeln und fängt bei 135° an zu sublimiren. Ihre Natriumverbindung bildet flache, orangebraune Prismen der Formel $C_6H(NO_2)_2(OC_2H_5)_2ONa + H_2O$ und löst sich in Wasser mit dunkel orangerother Farbe und neutraler Reaction. — Bei Einwirkung des Natriummalonsäureesters auf Trichlordinitrobenzol wird nur ein Chloratom durch den Malonsäureester ersetzt, wobei *Dichlordinitrophenylmalonsäureester*, $C_6H(NO_2)_2Cl_2.CH(CO_2C_2H_5)_2$, entsteht, dicke, farblose Tafeln, Schmelzp. 101°. Aus dem Tribromdinitrobenzol entsteht bei gleicher Behandlung unter Ersatz eines Bromatoms durch Wasserstoff der Monobromdinitrophenylmalonsäureester. Beide Verbindungen geben rothe Natriumsalze und werden durch Einwirkung von Salpetersäure in Nitrite verwandelt. Das *Nitrit des Dichlordinitrophenylmalonsäureesters*, $C_6HCl_2(NO_2)_2.C(NO_2)(CO_2C_2H_5)_2$, bildet farblose Krystalle von unbestimmtem Schmelzpunkt, da es beim Erhitzen sich zersetzt. Durch Kochen mit Schwefelsäure vom spec. Gewicht 1,44 werden beide substituirte Malonsäureester verseift unter Bildung der entsprechenden Phenylessigsäuren. Die *Dichlordinitrophenylessigsäure*, $C_6HCl_2(NO_2)_2CH_2.CO_2H$, Schmelzp. 140°, bildet gelblichweifse Nadeln, kann aus heifsem Wasser ohne Zersetzung umkrystallisirt werden, wird jedoch durch längeres Kochen mit Alkohol in ihren *Aethylester* übergeführt, der bei 67 bis 68° schmilzt und farblose Nadeln bildet. Die Bromdinitrophenylessigsäure ist dagegen so leicht zersetzlich, dafs sie sowohl beim Umkrystallisiren aus Alkohol als auch durch heifses Wasser vollständig unter Abspaltung von Kohlendioxyd in Bromdinitrotoluol verwandelt wird. Dichlordinitrophenylessigsäure wird durch Alkalien carmoisinroth gefärbt; die Färbung verblafst aber nach wenigen Secunden und es entsteht ein farbloses Salz der Säure. Bromdinitrophenylessigsäure wird durch Alkalien grün gefärbt.

Diese Färbungen scheinen von ähnlichen Verbindungen herzurühren, wie diejenigen, welche bei der Einwirkung von Natriumalkoholat oder Aetznatron auf Trinitrobenzol entstehen. *Hr.*

C. Loring Jackson and F. B. Gallivan. Some derivatives of unsymmetrical tribrombenzol[1]). — Anschliefsend an die Untersuchungen über das symmetrische Tribrombenzol untersuchten die Verfasser einige Derivate des unsymmetrischen (1:2:4) Tribrombenzols. Zunächst wurde der Körper in das Dinitroproduct übergeführt; dadurch, dafs letzteres bei der Reduction ein Monobromphenylendiamin liefert, welches durch Bromirung das bei 213° schmelzende, auf vollkommen ähnlichem Wege aus Tetrabromdinitrobenzol erhältliche Tetrabromphenylendiamin ergiebt, folgt, dafs in dem Tribromdinitrobenzol die Nitrogruppen die Stellungen 3 und 5 einnehmen. Beim Behandeln mit Anilin werden in diesem Körper nur diejenigen Bromatome durch den Anilidorest ersetzt, die zu den Nitrogruppen in einer für die Substitution günstig beeinflufsten ortho- oder para-Stellung sich befinden, also die Bromatome 2 und 4 (während beim Tribromtrinitrobenzol alle Bromatome substituirt werden). Das so entstehende Bromdianilidodinitrobenzol schmilzt bei 191 bis 192°. Beim Behandeln mit Natriumäthylat können entweder dieselben beiden Bromatome durch Hydroxylgruppen ersetzt werden (Bildung von Bromdinitroresorcin), oder die zwei Nitrogruppen durch Aethoxyl (Bildung von Tribromresorcindiäthyläther, Schmelzp. 185). (Beim Tribromtrinitrobenzol werden entweder die drei Bromatome oder zwei Nitrogruppen angegriffen.) Bei der Einwirkung von Natriummalonsäureester wurden keine greifbaren Producte erhalten. Zum Schlufs wird der Constitutionsbeweis für das bei 175° schmelzende Tetrabrombenzol gegeben: die Stellung der Bromatome ergiebt sich zu 1:2:4:5 dadurch, dafs sowohl das Tribromnitrobenzol (1:2:4:5), wie auch das daraus durch Reduction entstehende Tribromanilin (Schmelzp. 80°, Schmelzpunkt des Acetanilides 188°) durch Bromirung in dieses Tetrabrombenzol übergeführt werden. Nitroverbindungen wurden aus diesem symmetrischen Tetrabromproduct nicht erhalten. *Br.*

C. Loring Jackson and Sidney Calvert. On the behaviour of certain derivatives of Benzol containing halogens[2]). — Die Erscheinung, dafs gewisse negative Gruppen (z. B. die Nitrogruppe, die Sauerstoffatome in Chinonen) die Reactionsfähigkeit von am Benzolkern gebundenen Halogenatomen verstärken, wurde

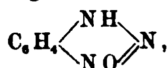
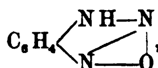
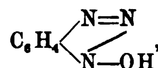
[1]) Amer. Chem J. 18, 238—252. — [2]) Daselbst, S. 298—312.

von den Verfassern näher untersucht; die Arbeit befaſst sich im Wesentlichen mit der gegenseitigen Beeinflussung von Halogenatomen, und mit dem Einfluſs, den Halogene auf Nitrogruppen, und Nitrogruppen auf Halogene ausüben; als Maſsstab dieser Beeinflussung diente die Reactionsfähigkeit gegen methyl- und äthylalkoholisches Natrium. Verfasser fanden, daſs das 1,3,5-Tribrom-4-Jodbenzol (Schmelzp. 104°, dargestellt aus Tribromanilin durch Diazotirung und Behandlung mit Jodwasserstoff) durch Behandeln mit Natriumäthylat- und -methylat, in das symmetrische Tribrombenzol vom Schmelzp. 119° übergeht, während Jodbenzol unter denselben Bedingungen nicht angegriffen wird; das dem Tribromjodderivat analoge Bromderivat (1,3,5,4-Tetrabrombenzol, Schmelzp. 98°) tauscht das vierte Bromatom nicht so leicht gegen Wasserstoff aus, und beim Chlorderivat (1,3,5-Tribrom-4-chlorbenzol, Schmelzp. 82°) bleibt die Reaction ganz aus. Daſs ein in meta-Stellung zur reagirenden Gruppe befindliches Bromatom nicht viel anders wirkt, als ein in der ortho- oder para-Stellung befindliches, folgt daraus, daſs das 1,2,4,5-Tetrabrombenzol dieselbe Reactionsfähigkeit wie das 1,3,5,4-Tetrabrombenzol besitzt; damit stimmt, daſs auch das symmetrische Tribrombenzol, wo nur die Meta-Beeinflussung vorhanden ist, beim Erhitzen mit Natriumäthylat einen Theil seines Broms abgiebt. Während einer der Verfasser (Jackson) und Bancroft früher constatirt hatten, daſs das 1,3,4,5-Tetrabrom-2-Dinitrobenzol bei der Reduction die Bromatome 1,3 und 5 verliert (d. h. daſs durch Nitrogruppen die in ortho- und para-Stellung zu ihnen befindlichen Bromatome mehr als ein in meta-Stellung befindliches beeinfluſst werden), fanden sie jetzt, daſs derselbe Körper beim Behandeln mit Natriumäthylat neben einer Nitrogruppe das Bromatom 4 durch Aethoxyl ersetzt; die drei Bromatome beeinflussen also in diesem Falle das in ortho- und para-Stellung befindliche Bromatom in derselben Weise, wie sie selbst in jenem Falle durch ortho- und para-ständige Nitrogruppen beeinfluſst werden. Bei der Einwirkung von Natriumäthylat auf Tribromtrinitrobenzol werden entweder drei Bromatome durch Aethoxyle oder eine Nitrogruppe durch Aethoxyl ersetzt; beide Reactionen spielen sich gleichzeitig ab; die erstere kommt durch den Einfluſs zu Stande, den die Bromatome auf einander und die Nitrogruppen auf die Bromatome ausüben, die zweite verdankt ihr Zustandekommen dem Einfluſs der Nitrogruppen auf einander und der Bromatome auf die Nitrogruppen; wird der Einfluſs der Bromatome verstärkt, derjenige der Nitrogruppen abgeschwächt,

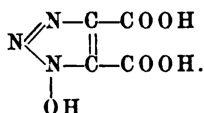
wie dies im Tetrabromdinitrobenzol der Fall ist, so kommt nur eine Reaction zu Stande. Auch im Tribromdinitrobenzol wird im Einklang hiermit durch Natriummethylat nur das Brom eliminirt. Zum Schlufs wird eine Uebersicht über die Eliminirung von Substituenten aus dem Benzolkern mit Berücksichtigung des Einflusses der Stellung gegeben. *Br.*

John Henry Coste u. Ernest J. Parry. Ueber die Nitrirung von Brombenzol[1]). — Durch verschiedene Versuche über die Nitrirung von Brombenzol stellten Verfasser fest, dafs das Verhältnifs zwischen der entstehenden Para- und Orthonitroverbindung unter den verschiedensten Bedingungen immer annähernd dasselbe ist; sie fanden etwa doppelt so viel para- wie ortho-Verbindung. Die Anwendung von verdünntem Alkohol als Lösungsmittel erwies sich zur Trennung der Isomeren durch Krystallisation sehr vortheilhaft. *Th.*

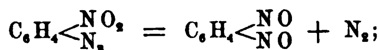
Th. Zincke. Ueber o-Dinitrosoverbindungen der Benzolreihe[2]). (Vorläufige Mittheilung.) — Verfasser berichtet über das bei Gelegenheit von Versuchen zur Darstellung des o-Amidophenylhydrazins beobachtete Verhalten der o-Nitrohydrazine beim Behandeln mit Alkali. Es entstehen unter Wasserabgabe Verbindungen, die den Formeln:

entsprechen können. Verfasser hält die letztere Formel (Oxyazimid) für wahrscheinlich und nimmt die von Nietzki[3]), der die gleiche Beobachtung gemacht hat, gewählte Bezeichnung „Azimidole“ an. Beim Erhitzen mit Jodwasserstoff geht das Benzolazimidol in Azimidobenzol über, bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat entsteht eine starke dreibasische Säure:



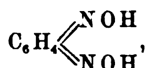
Durch Einwirkung von salpetriger Säure gehen die o-Nitrohydrazine glatt in o-Nitrodiazoimide über, welche beim Erhitzen 2 At. Stickstoff abspalten unter Bildung sehr charakteristischer Verbindungen, die als o-Dinitrosoverbindungen angesprochen werden:



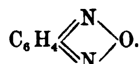
$$C_6H_4<^{NO_2}_{N_3} = C_6H_4<^{NO}_{NO} + N_2;$$

[1]) Ber. 29, 788—792. — [2]) J. pr. Chem. [N. F.] 53, 340—343. — [3]) Ber. 27, 3381.

dargestellt wurden o-Dinitrosobenzol, Schmelzp. 71°, o-Dinitrosotoluol ($\overset{1}{C}H_3 : \overset{3}{N}O : \overset{4}{N}O$), Schmelzp. 96 bis 97°, o-Dinitrosotoluol ($\overset{1}{C}H_3 : \overset{2}{N}O : \overset{3}{N}O$), Schmelzp. 60°, und o-Dinitrosoxylol ($\overset{1}{C}H_3 : \overset{3}{C}H_3 : \overset{4}{N}O : \overset{5}{N}O$), Schmelzp. 108 bis 109°. Diese Verbindungen sind unzersetzt flüchtig und mit Wasserdampf destillirbar, sie sind aufser in Wasser in den gebräuchlichen Lösungsmitteln leicht löslich und krystallisiren aus Benzin in fast farblosen Blättern. Durch Reductionsmittel werden sie in Diamine übergeführt, wobei als Zwischenproducte augenscheinlich o-Dioxime auftreten. Letztere entstehen in glatter Reaction bei der Einwirkung von Hydroxylamin. Das Benzol-o-dioxim:



bildet gelbliche, bei 142° schmelzende Nadeln; es vereinigt sich mit Säuren und Basen zu intensiv roth gefärbten Salzen. Durch Oxydationsmittel geht es in die Dinitrosoverbindung über und liefert beim Kochen mit Alkalien unter Wasserabspaltung das Anhydrid:



Th.

E. A. Sommer. Ueber α- und β-Styrolnitrosit[1]). — Beim Einleiten von salpetriger Säure in eine ätherische Lösung von Styrol bilden sich, wie Verfasser früher zeigte[2]), das α-Styrolnitrosit und ein braunes Oel. Verfasser versuchte die Constitution des α-Nitrosits und des aus ihm leicht darstellbaren β-Nitrosits aufzuklären. Die Molekulargewichtsbestimmung zeigte, dafs dem β-Nitrosit die einfache Formel $C_8H_8N_2O_3$ zukommt. Beim α-Nitrosit war die Bestimmung unmöglich, da die Verbindung in fast allen Lösungsmitteln unlöslich oder doch wenigstens nicht ohne Zersetzung oder Umwandlung löslich ist. Bei der Ueberführung der α-Verbindung in das β-Nitrosit durch Kochen mit Wasser erleidet nur etwa die Hälfte der Substanz diese Umwandlung. Mit dem Wasserdampf geht zunächst Phenylnitroäthylen, dann Benzonitril über. Während das β-Nitrosit unzersetzt schmilzt, liefert die α-Verbindung unter starker Gasentwickelung folgende Zersetzungsproducte: Phenylnitroäthylen, Benzonitril, Stickoxyd, Kohlensäure und Wasser. Das Wasser ist wahrscheinlich nur secundäres Product; es stammt aus dem bei der Reaction

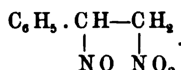
[1]) Ber. 29, 356—360. — [2]) Ber. 28, 1328.

frei werdenden Wasserstoff, der in dem theilweise verharzenden Nitrosit genügend Sauerstoff zur Verbrennung vorfindet. Bei der Behandlung des β-Nitrosits mit Wasserdampf findet keinerlei Zersetzung statt, beim trockenen Erhitzen wurden Benzonitril, Kohlensäure, Stickoxyd und Wasserstoff (Wasser) nachgewiesen. Bei der Zersetzung beider Verbindungen mit Wasser unter Druck wurde Phenylnitroäthylen nicht gebildet; die Zersetzung verläuft vielleicht entsprechend folgender Formel:



$$3C_8H_8N_2O_3 = C_6H_5.COO.NH_4 + 2C_6H_5.CN + 2N + 2CO_2 + NH_4.HCO_3.$$

Aus den vorstehenden Untersuchungen, sowie aus theoretischen Erwägungen, hinsichtlich derer auf die Originalabhandlung verwiesen werden mufs, scheint dem Verfasser hervorzugehen, dafs dem β-Nitrosit die einfache Formel, dem α-Nitrosit dagegen ein höheres, wahrscheinlich das doppelte Molekulargewicht zukomme. Bezüglich der Constitution des β-Nitrosits kommt Verfasser zu dem Schlufs, dafs folgende Formel am besten zutrifft:



Schliefslich wird noch angeführt, dafs das α-Nitrosit beim Erwärmen mit wenig Anilin und Alkohol ein prachtvoll krystallisirendes Product liefert von der Zusammensetzung $C_{14}H_{14}N_2O_2$. Durch Einleiten von Salzsäuregas in die ätherische Lösung scheidet sich das salzsaure Salz $C_{14}H_{14}N_2O_2.HCl$ in schwach rosa schimmernden Krystallen aus, die sich schon beim Trocknen an der Luft theilweise unter Rothfärbung zersetzen. *Th.*

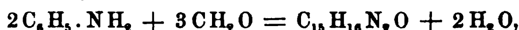
Amidoverbindungen.

Farbwerke vorm. Meister, Lucius u. Brüning in Höchst am Main. — Verfahren zur Trennung von Gemengen primärer aromatischer Basen mittelst Formaldehyd [1]). — Das Verfahren beruht auf der Thatsache, dafs sich Formaldehyd nur mit jenen Basen der Anilinreihe zu Diamidodiphenylmethanbasen condensirt, welche die Parastelluug zur Amidogruppe unbesetzt haben. Die Trennung wird so vorgenommen, dafs man Formaldehyd in einer der vorhandenen, ein Diphenylmethanderivat gebenden Base entsprechenden Menge auf die wässerige Lösung der salzsauren Basen

[1]) Ber. 29, Ref. 727; D. R.-P. Nr. 87615.

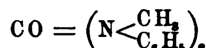
in der Wärme einwirken läſst und das Reactionsproduct durch Destillation mit Wasserdampf in seine Bestandtheile scheidet. *Sd.*

P. N. Raikow. Ueber Condensation aromatischer Amine mit Formaldehyd in saurer Lösung [1]). — Eine wässerige Lösung von 20 g Anilinchlorhydrat wurde zum Sieden erhitzt und mit überschüssigem Formaldehyd versetzt. Das Gemisch färbt sich dunkel kirschroth und verwandelt sich gekocht nach einigem Stehen unter Umständen (sic!) in eine gelatinöse Masse von derselben Farbe. Aus dem noch flüssigen Gemisch wird durch überschüssige Kalilauge unter Entfärbung ein gelblicher, in Wasser unlöslicher Niederschlag gefällt, der aus mehreren Verbindungen besteht. Die Hauptmenge ist eine gelbliche, in allen Lösungsmitteln unlösliche Base, die sich oberhalb 290° unter Bildung eines unangenehm riechenden Oeles zersetzt, durch Reiben stark elektrisch wird, in Wasser unlösliche Salze bildet und beim Kochen mit Alkalien und Säuren sich nicht verändert. Aus der Analyse folgert Verfasser die Bildungsgleichung:



$$2\,C_6H_5.NH_2 + 3\,CH_2O = C_{15}H_{16}N_2O + 2\,H_2O,$$

und der Umstand, daſs die Verbindung beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure keinen Formaldehyd abspaltet, läſst ihn die Structurformel



$$CO = \left(N{<}^{CH_3}_{C_6H_5}\right)_2$$

aufstellen. [Wie sich Verfasser das Zustandekommen der beiden Methylgruppen dieser Formel denkt, bedarf auf das Dringendste einer Erklärung. Abgesehen davon ist dieselbe aber identisch mit der Formel des von Michler und Zimmermann dargestellten symmetrischen Dimethyldiphenylharnstoffs, der bei 120 bis 121° schmilzt und bei 350° siedet.] *Kn.*

E. E. Slosson und J. Stieglitz. Ueber die Einwirkung von unterbromiger und unterchloriger Säure auf Säureanilide [2]). — Zum besseren Verständniſs der Umlagerung der *Acylbromamide*, RCONHBr, durch Alkalien oder Natriummethylat in Bromformamide, BrCONHR, oder in Isocyanide, RN=CO, wurde das Verhalten von *Acylhalogenalkylamiden*, RCON(Hal.)R, gegen Alkalien genauer untersucht. *Acetylchloraminobenzol*, $CH_3CO-NClC_6H_5$, ist schon von Bender [3]) aus Acetanilid und Chlorkalklösung und Ansäuern mit Essigsäure erhalten worden. Vortheilhafter wird das Ansäuern unterlassen. Durch Versetzen einer

---

[1]) Chemikerzeit. 20, 206. — [2]) Ber. 28, 3265—3270. — [3]) JB. f. 1886, S. 774.

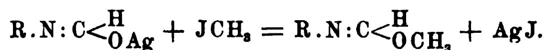
gesättigten wässerigen Acetanilidlösung mit Ueberschufs von Natriumhypochloritlösung (bereitet durch Sättigen einer eiskalten 10 proc. Sodalösung mit Chlor und Vertreibung des überschüssigen Chlors mittelst eines Luftstromes) wird rein weifses Acetylchloraminobenzol (Schmelzp. 91°) in quantitativer Ausbeute erhalten. Durch Alkalien wird kein Austausch von CH_3 gegen Cl bewirkt, sondern durch Verseifung Acetanilid und Hypochlorit gebildet. Das analog dargestellte *Formylchloraminobenzol*, $HCO-NClC_6H_5$, bildet weifse Krystallblättchen vom Schmelzp. 43 bis 44°, die selbst über 100° nicht verändert werden. Aus Aether oder verdünnter Essigsäure kann es umkrystallisirt werden; Ammoniak, Jodwasserstoffsäure, heifser Alkohol verwandeln es in Formanilid, heifse Salzsäure in *Formyl-p-chloranilid*, $HCO-N.HC_6H_4Cl$, weifse Krystalle vom Schmelzp. 101°. *Acetylbromaminobenzol*, $CH_3CO-NBrC_6H_5$. Ein bei 0° bereitetes Gemisch von gesättigter Acetanilidlösung und alkalischer Hypobromitlösung (aus 14 bis 18 g Kali, 140 bis 180 g Wasser und 16 g Brom) bleibt klar. Säuert man mit Essigsäure an, so scheidet sich lediglich reines Acet-p-bromanilid aus; leitet man Kohlensäure ein, so scheiden sich glänzende Blättchen ab, die zum gröfseren Theile (60 bis 70 Proc.) aus Acetbromaminobenzol, zum kleineren aus Acet-p-bromanilid bestehen; zu einem noch reineren Product (90 Proc.) führt die Anwendung von Borsäure in gesättigter Lösung unter Umschütteln. Acetbromaminobenzol bildet schwach gelbliche Blättchen oder viereckige Sternchen; es schmilzt bei 75 bis 80°, erstarrt fast sofort wieder und schmilzt nun erst bei 165° (Schmelzpunkt des Acet-p-bromanilids). Beim Kochen mit Wasser findet diese Umwandlung augenblicklich statt [1]), allmählich auch im festen Zustande (bei Gegenwart von Feuchtigkeit in einigen Stunden). Jodwasserstoff oder Ammoniak führen es in Acetanilid zurück, $CH_3CO-NBrC_6H_5 + 2HJ = CH_3CO-NHC_6H_5 + HBr + J_2$. — *Formylbromaminobenzol*, $HCO-NBrC_6H_5$, wird aus Formanilid, Kaliumhypobromit und Borsäure erhalten, gemengt mit etwa 20 Proc. p-Bromformanilid. Es bildet blasse Krystalle, schmilzt bei 55 bis 57°, erstarrt dann und schmilzt wieder bei 119° (p-Bromformanilid), löst sich in Alkohol, Aether, Chloroform, wenig in Ligroin. Von Wasser wird es schnell zersetzt. — *Benzoylchloraminobenzol*, $C_6H_5CO-NClC_6H_5$, scheidet sich sofort (gemischt mit etwas Benzanilid) aus, wenn man eine gesättigte

[1]) Acetchloraminobenzol läfst sich ohne Zersetzung mit Wasser kochen, Formyljodaminobenzol nur bei Ausschlufs von Wasser gewinnen.

Lösung von Benzanilid in Alkohol in eine wie oben bereitete Lösung von Natriumhypochlorit eintropft. Es löst sich in Alkohol, Aether, Ligroin und krystallisirt aus letzterem in Nadeln vom Schmelzp. 78 bis 80°. Am Schlufs weist Stieglitz darauf hin, dafs keine der Verbindungen RCON(Hal.)R' durch Alkalien einen Austausch von R gegen das Halogen (Hal) erfährt, während dieses bei allen Verbindungen RCONH(Hal) äufserst leicht stattfindet (beim Salicylamid nach Beobachtungen von Mc Coy schon bei — 10°). *S.*

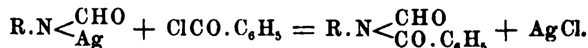
J. B. Cohen und W. H. Archdeacon. Einwirkung von Natriumalkoholat auf gewisse aromatische Amide[1]. — Nach den Untersuchungen von J. B. Cohen und W. H. Archdeacon giebt *Acetanilid* in ätherischer Lösung mit Natriummethylat eine krystallinische Verbindung von der Formel $C_6H_5NHC_2H_3O.CH_3ONa$. *Ortho-* und *Para-Acettoluid*, *α-* und *β-Acetnaphtalid*, *Benzanilid* und *Formanilid* liefern mit Natriummethylat und Natriumäthylat analoge Verbindungen. Auch *Propionanilid* und *Butyranilid* scheinen mit Natriumalkoholat ähnliche Verbindungen zu bilden, welche aber nicht isolirt werden konnten. Auf *Diphenylacetamid* und *Aethylacetanilid* wirkt Natriumalkoholat nicht ein. Aus dem *Formylphenylhydrazid* wurde ein Dinatriumformylphenylhydrazid erhalten. *Benzamid* endlich gab eine Natriumverbindung von unbekannter Zusammensetzung. *Wt.*

H. L. Wheeler und B. B. Boltwood. Die Einwirkung von Säurechloriden auf die Silbersalze der Anilide[2]. — Bei der Einwirkung von Alkylhaloiden auf die Silbersalze des Formanilids und seiner Homologen reagiren diese Salze nach Comstock[3], wie wenn das Silber in ihnen an Sauerstoff gebunden wäre, unter Bildung von Derivaten des Pseudoformanilids:



$$R.N:C<{}^{H}_{OAg} + JCH_3 = R.N:C<{}^{H}_{OCH_3} + AgJ.$$

Dagegen wurde gefunden, dafs dieselben Silbersalze mit Benzoylchlorid so reagiren, wie wenn das Silber an Stickstoff gebunden wäre, da dabei Diacidanilide entstehen, welche bei der Einwirkung von Säuren oder Basen Ameisensäure abspalten:



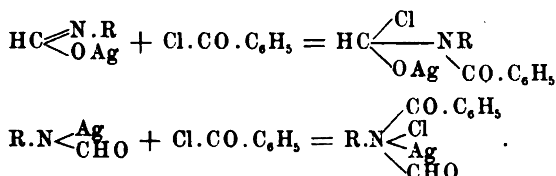
$$R.N<{}^{CHO}_{Ag} + ClCO.C_6H_5 = R.N<{}^{CHO}_{CO.C_6H_5} + AgCl.$$



$$R.N<{}^{CHO}_{CO.C_6H_5} + H_2O = R.N<{}^{H}_{CO.C_6H_5} + H.CO.OH.$$

[1] Chem. News 73, 81. — [2] Amer. Chem. J. 18, 381—389; Ref.: Chem. Centr. 67, II, 31. — [3] JB. f. 1890, S. 963.

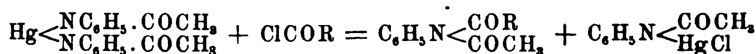
Es wird im Einklange mit den Ansichten von Nef angenommen, dafs in beiden Fällen intermediäre Additionsproducte entstehen. Die Bildung derselben wurde dadurch bewiesen, dafs die Abspaltung von Chlorsilber bei der Einwirkung von Benzoylchlorid nur allmählich erfolgt und dafs mehrfaches Umkrystallisiren des Productes der ersten Einwirkung aus Alkohol nöthig ist, um alles Chlorsilber abzuspalten. Die Anlagerung des Benzoylchlorids kann sowohl an die Pseudoform unter Lösung der Doppelbindung, als an das normale Formanilidsalz stattfinden unter Uebergang des dreiwerthigen in fünfwerthigen Stickstoff; in beiden Fällen würde sich dasselbe Endproduct ergeben, so dafs aus dessen Natur nichts über die Constitution des Silbersalzes gefolgert werden kann:



Formylbenzanilid, $C_6H_5.N\langle{}^{CHO}_{COC_6H_5}$, wurde aus trockenem Silberformanilid und Benzoylchlorid in wenig Benzol bereitet und durch Krystallisation aus Alkohol von langsam abgespaltenem Chlorsilber getrennt. Es ist leicht löslich in Benzol und Chloroform, löslich in Aether und Alkohol, wenig löslich in Wasser, farblose Nadeln, Schmelzp. 112°. Beim Behandeln mit Natronlauge liefert es Natriumformiat und Benzanilid. — Das durch Chlorirung von Acetanilid und Ersatz der Acetyl- durch die Formylgruppe dargestellte *2-4-Dichlorformanilid*, $C_6H_3Cl_2.NH.CHO$, farblose Nadeln, Schmelzp. 153°, wurde in das Silbersalz übergeführt und dieses wurde in Benzollösung mit Benzoylchlorid zur Reaction gebracht. Es entstand ein Oel, aus dem durch Umkrystallisiren aus Alkohol Chlorsilber abgespalten wurde, wobei nadelförmige, bei 77° schmelzende Krystalle des *2-4-Dichlorformylbenzanilids*, $C_6H_3Cl_2.N\langle{}^{CHO}_{COC_6H_5}$, entstanden. Diese spalten beim Kochen mit verdünnter Salzsäure Ameisensäure ab unter Bildung von *2-4-Dichlorbenzanilid*, Schmelzp. 117°. Aus dem Silbersalz des Form-o-toluids und Benzylchlorid entsteht *Formylbenz-o-toluid*, $C_6H_4(CH_3).N\langle{}^{CHO}_{COC_6H_5}$, in dicken, anscheinend rechtwinkligen Tafeln, welche durch Behandlung mit Natronlauge in *Benz-o-toluid*, Schmelz-

punkt 142°, übergeführt werden. — Bei der Einwirkung von Silberformanilid auf Chlorcarbonsäureester entsteht unter Abspaltung von Chlorsilber und Kohlensäure der *Phenylformimidoäthyläther*, $C_6H_5N:CH.OC_2H_5$, ein Oel, das unter 18 mm Druck bei 106° siedet und mit Anilin in das bei 136° schmelzende *Diphenylformamidin*, $C_6H_5N:CH.NHC_6H_5$, übergeht. Bei Behandlung des Formimidoäthers mit 2-4-Dichloranilin entsteht das bei 159° schmelzende, in kleinen, farblosen Tafeln krystallisirende *Phenyl-2-4-Dichlorphenylformamidin*, $C_6H_5N:CH.NHC_6H_3Cl_2$. Bei Einwirkung eines Ueberschusses von Chlorcarbonsäureester auf Silberformanilid entstanden Diphenylformamidin, der Imidoäther und ein Oel, welches wahrscheinlich Formylphenylmethan enthielt, da es bei Erwärmung mit Natronlauge in Phenylmethan überging. Aus dem Silbersalz des Form-o-toluids und Chlorcarbonsäureester entstanden *o-Tolylformimidoäthyläther*, $CH_3.C_6H_4.N:CH.OC_2H_5$, ein Oel vom Siedep. 101° unter 12 mm Druck, ferner symmetrischer Ditolylharnstoff, Schmelzp. 256°, und wahrscheinlich Formyltolylmethan, welches indessen nicht in reinem Zustande erhalten wurde. *Hr.*

H. L. Wheeler. Ueber Diacidanilide [1]). — In gleicher Weise, wie durch Einwirkung von Benzoylchlorid auf die Silber- oder Quecksilbersalze von Formanilid und Acetanilid gemischte Säureanilide [2]) erhalten werden, läfst sich diese Reaction auch mit aliphatischen Säurechloriden ausführen. Silberformanilid oder Mercuriacetanilid werden in trockenem Aether oder Benzol suspendirt und 1 Mol. des Säurechlorids wird zugesetzt. Die Anwendung von nur 1 Mol. des Säurechlorids ist bei der Reaction auf Mercuriverbindungen vortheilhaft, weil dabei die Bildung von Mercurichlorid vermieden wird:

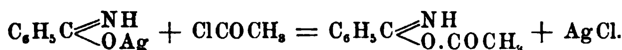


$$Hg<^{NC_6H_5.COCH_3}_{NC_6H_5.COCH_3} + ClCOR = C_6H_5N<^{COR}_{COCH_3} + C_6H_5N<^{COCH_3}_{HgCl}$$

Die Reaction beginnt sofort unter Wärmeentwickelung und ist bei Anwendung der niedrigeren Säurechloride in wenigen Minuten beendet. Man filtrirt vom Chlorsilber oder der Mercuriverbindung, schüttelt mit Wasser und erhält die Diacidanilide als Oele, die zuweilen krystallinisch erstarren. Bei der Einwirkung von Alkalien wird immer das Säureradical von niedrigerem Molekulargewicht abgespalten und es entsteht das Anilid der Säure von höherem Molekulargewicht. Hierdurch wird bewiesen, dafs die gemischten

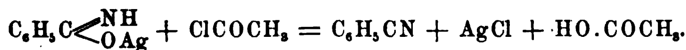
[1]) Amer. Chem. J. 18, 695—702; Ref.: Chem. Centr. 67, II, 972. — [2]) Dieser JB., S. 1094.

Diacidanilide Ammoniakderivate sind, und es ist wahrscheinlich, dafs dies auch für die einfachen Diacidanilide gilt, da Diacetanilid auf gleiche Weise entsteht. — *Diacetanilid*, $C_6H_5N(COCH_3)_2$, ist ein farbloses Oel, welches unter 16 mm Druck bei 150° siedet. Es erstarrt bei niedriger Temperatur zu Krystallen vom Schmelzp. 37° und giebt beim Erwärmen mit alkoholischer Natronlauge Acetanilid. — *Formylacetanilid*, $C_6H_5N(CHO)(COCH_3)$, hat den Schmelzp. 56° und giebt mit Natronlauge Acetanilid. — *Formylpropionanilid* ist ein nicht erstarrendes Oel, welches bei der Destillation unter Bildung von Propionanilid sich zersetzt. — *Formylnormalbutyranilid* destillirt unter 20 mm Druck bei 164 bis 185°. Das Destillat ist ein Gemisch des Diacidanilids mit Butyranilid. — *Formylstearanilid* bildet farblose Krystalle, Schmelzp. 61°, ist schwer löslich in Benzol, Chloroform, Ligroin und Schwefelkohlenstoff, leicht löslich in Aether, wenig löslich in kaltem Alkohol. Bei der Erhitzung spaltet es sich in Benzonitril und Stearinsäure. Durch alkoholische Kalilauge entsteht Stearanilid, Schmelzp. 93 bis 94°. — *Acetylpropionanilid* ist ein farbloses Oel, Siedep. 159 bis 160°, giebt beim Erwärmen mit Natronlauge Propionanilid. — *Acetylnormalbutyranilid* ist ein Oel, siedet unter 18 mm Druck bei 163° und giebt mit alkoholischer Kalilauge Butyranilid. — *Acetylisovaleranilid* siedet unter 18 mm Druck bei 164 bis 165°, giebt mit alkoholischer Kalilauge Isovaleranilid, Schmelzp. 115°. — *Acetylpalmitanilid* scheidet sich aus Aether in farblosen, krystallinischen Massen vom Schmelzp. 60 bis 61° aus und giebt mit alkoholischer Kalilauge Palmitanilid, Schmelzp. 90 bis 91°. Es konnte angenommen werden, dafs die Silber- und Mercurisalze der Amide mit Säurechloriden analog reagiren würden, wie die Salze der Anilide:



$$C_6H_5C{<}^{NH}_{OAg} + ClCOCH_3 = C_6H_5C{<}^{NH}_{O.COCH_3} + AgCl.$$

Indessen tritt bei Einwirkung der Säurechloride auf die Salze des Benzamids hauptsächlich Benzonitril auf:



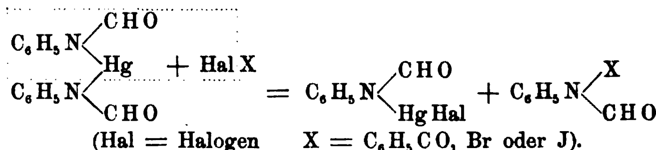
$$C_6H_5C{<}^{NH}_{OAg} + ClCOCH_3 = C_6H_5CN + AgCl + HO.COCH_3.$$

Entweder ist die Structur der Salze des Benzamids eine andere, als die der Salze der Anilide, oder der Mechanismus der Reaction ist in beiden Fällen verschieden. *Hr.*

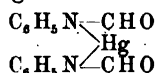
H. L. Wheeler and B. W. Mc Farland. On some Mercury Salts of the Anilides[1]. — Piccini (Ref: Ber. 28, 113) kommt

[1]) Amer. Chem. J. 18, 540—547.

auf Grund seiner Untersuchungen zu der Ansicht, dafs die Quecksilbersalze der Anilide Mercurammoniumderivate vorstellen. Ob aber Metall an Stickstoff oder an Sauerstoff gebunden ist, lassen jene Versuche nicht entscheiden. — Der Verfasser erhielt nur bei der Einwirkung von Benzoylchlorid oder Brom resp. Jod auf die Quecksilbersalze der Anilide Verbindungen, die das Metall offenbar an Stickstoff gebunden haben:


(Hal = Halogen X = C_6H_5CO, Br oder J).

Die bei dieser Reaction ebenfalls entstehenden Diacidanilide spalten durch Alkalien oder durch verdünnte Säuren das niedere Säureradical ab und geben beispielsweise Benzanilid und Ameisensäure. Beide Säurereste stehen also am Stickstoff. Die Quecksilberanilide haben also folgende Constitution:



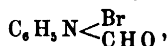
Quecksilberformanilid, $(C_6H_5-NCHO)_2Hg$, entsteht, wenn man zu einer Lösung von Formaldehyd und Mercuribromid in Alkohol die berechnete Menge Natriumäthylat giebt und darauf mit Wasser verdünnt; farblose Nadeln vom Schmelzp. 194°. — *Chlorquecksilberformanilid:*



entsteht, wenn man Quecksilberformanilid in Benzol suspendirt und die berechnete Menge Benzoychlorid hinzufügt. Die Reaction beginnt schon in der Kälte und wird durch Erwärmen gesteigert. Wäscht man den sich ausscheidenden Niederschlag mit Benzol, so erhält man reines Chlorquecksilberanilid; Schmelzp. 191°. Engt man die Benzollösung ein, so scheidet sich das Formylbenzanilid in farblosen Prismen, die bei 112° schmelzen, aus. Mit Säuren oder Alkalien entsteht Benzanilid und Ameisensäure. — Durch Einwirkung von Brom in Schwefelkohlenstoff auf Mercuriformanilid entsteht das *Bromquecksilberformanilid:*



Das gleichzeitig zu erwartende Formylbromaminobenzol:



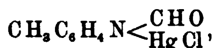
ist sehr unbeständig und konnte deshalb nicht isolirt werden. Dagegen erhält man das aus ihm wahrscheinlich durch Umlagerung entstehende p-Bromformanilid vom Schmelzp. 119° beim Kochen des Rückstandes der Mutterlauge vom Brommercuriformanilid mit Wasser. Mit Jod in Schwefelkohlenstoff erhält man aus Mercuriformanilid das *Jodmercuriformanilid:*



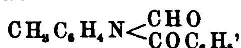
und eine Verbindung, die durch Kochen mit Wasser in p-Jodformanilid vom Schmelzp. 108° übergeht. Behandelt man Mercuriacetat, in Alkohol gelöst, mit Formanilid, so entsteht neben Essigsäure *Mercuriformanilidacetat:*



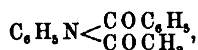
Bei der Einwirkung von Natriumalkoholat auf Form-p-toluid und Mercuribromid in alkoholischer Lösung entsteht *Mercuriform-p-toluid*, $(CH_3.C_6H_4NCHO)_2Hg$. Behandelt man diesen Körper in Benzollösung mit Benzoylchlorid, so entstehen *Chlormercuriform-toluid:*



und *Formylbenz-p-toluid:*



Schmelzp. 101°. Letzteres spaltet beim Erwärmen mit verdünnter Natronlauge Ameisensäure ab, und es entsteht Benz-p-toluid. Aus Mercuriacetanilid und Benzoylchlorid in Benzollösung entsteht *Acetbenzanilid:*



Schmelzp. 68°, das, mit verdünnter Natronlauge erwärmt, Essigsäure und Benzanilid giebt. Auf analoge Weise entsteht die Quecksilberverbindung des symmetrischen Tribromacetanilids, $(C_6H_2Br_3NCOCH_3)_2Hg$. Die Quecksilberverbindung des Formyl-α-naphtylamins, $(C_{10}H_7NCHO)_2Hg$, wird ebenso wie Mercuriform-p-toluid dargestellt; sie bildet farblose Nadeln. Wegen der geringen Löslichkeit des Acet-p-toluids und des Benzanilids in Wasser oder verdünntem Alkohol konnten reine Quecksilbersalze dieser Körper nicht dargestellt werden. *Bru.*

Farbenfabriken vorm. F. Bayer u. Co. in Elberfeld. Verfahren zur Darstellung von ω-Halogenessigsäureaniliden[1]. — Da-

[1]) Patentbl. 2, 43; D. R.-P. Nr. 84654.

nach liefern die Salze primärer aromatischer Amine oder deren Substitutionsproducte (Anilin, p-Phenetidin, Salicylsäure-p-amidophenylester) beim Erhitzen mit Halogenessigsäureamid (Chloracetamid) unter Abspaltung eines Ammoniumsalzes (Salmiak) die *ω-Halogenessigsäureanilide (ω-Chloracetanilid, ω-Chloracetphenetidid, Salicylsäure-ω-chloracetylamidophenylester)*, welche zur Darstellung von pharmaceutischen Präparaten verwendet werden sollen. *Sd.*

L. Simon. Einwirkung von aromatischen Aminen auf einige unsymmetrische Ketonverbindungen [1]). — Diese sehr umfangreiche Arbeit wurde unternommen in der Absicht, Isomerien in der Molekel $\underset{NR''}{\overset{R-C-R'}{\|}}$ festzustellen, welche analog sind den bei den Oximen und Hydrazonen in Folge des Vorhandenseins der Gruppe $\underset{N-}{\overset{-C-}{\|}}$ bekannt gewordenen. Es konnten jedoch in keinem Falle derartige Isomerien beobachtet werden. Aus der Fülle des gegebenen Materials, welches zum grofsen Theile aus Untersuchungen gewonnen wurde, die sich auf der Grundlage bereits bekannter Arbeiten, insbesondere der von C. Böttinger, Ueber die Einwirkung von Anilin auf Brenztraubensäure, bewegen, möge nur das Wichtigste hervorgehoben werden.

I. Böttinger hat bei der Einwirkung von Anilin auf Brenztraubensäure drei verschiedene Körper erhalten: 1. Bei gewöhnlicher Temperatur in ätherischer Lösung die Anilbrenztraubensäure. 2. Aus dieser durch Kochen mit Wasser die Aniluvitoninsäure. 3. Bei Einwirkung von Chlorwasserstoff- oder Schwefelsäure auf die Anilbrenztraubensäure ein weifses, sehr beständiges Product, welchem er die Formel $C_{17}H_{16}N_2O$ ertheilt. Diese drei Verbindungstypen entstehen *nach einander in derselben Reaction* bei Einwirkung des Anilins und seiner Homologen auf Brenztraubensäure bei gewöhnlicher Temperatur in einer Lösung von absolutem Aether. Sie können von einander getrennt und isolirt werden auf Grund ihrer verschiedenen Löslichkeit in gewissen Mitteln. Man filtrirt die Niederschläge nach einander in dem Mafse, in welchem sie entstehen. Das beständige, weifse, gewöhnlich intermediär entstehende Product kann durch siedendes Chloroform, in welchem es allein löslich ist, von den beiden sauren Körpern getrennt werden. Zur Reinigung wendet man für das erwähnte weifse Product Chloroform oder heifsen Alkohol an, Wasser oder heifsen Alkohol für die Chinolinderivate, während Anilbrenztraubensäure

[1]) Ann. chim. phys. [7] 9, 433—536.

und die ihr entsprechenden Verbindungen nur von Essigäther oder warmem Benzol ohne beträchtliche Veränderung gelöst werden. Die concentrirte Schwefelsäure bietet ein ausgezeichnetes Mittel dar, die Reinheit der drei Verbindungen zu beurtheilen. Sie löst die Anilbrenztraubensäure mit schön violettrother Farbe, welche auf Zusatz von Wasser verschwindet, wobei die Flüssigkeit klar bleibt. Die Chinolinderivate werden von diesem Mittel mit gelber Färbung aufgenommen, welche beim Verdünnen mit Wasser bestehen bleibt, ohne dafs eine Trübung erfolgt. Das weifse Product endlich wird von Schwefelsäure ohne Färbung gelöst und beim Hinzufügen von Wasser unverändert wieder ausgefällt. Die folgende Tabelle giebt die Schmelzpunkte der erhaltenen, gereinigten und analysirten Körper an:

Anilin	127 bis 128°	190°	246°
o-Toluidin . . .	137°	232°	252°
p-Toluidin . . .	127°	238°	265°
m-Xylidin . . .	137 bis 138°	232°	212°
β-Naphtylamin .	132°	—	über 275°.

Die Körper der ersten Colonne entsprechen der Formel $\underset{\displaystyle NR}{\overset{\displaystyle CH_3-C-CO_2H,}{\|}}$

die der zweiten sind weifse, beständige Producte, welche ohne Zersetzung schmelzen und beim Abkühlen in charakteristischen Nadeln krystallisiren. Sie sind in Alkalien unlöslich, aber löslich in Säuren. Der an der Spitze der Colonne stehende Körper ist höchst wahrscheinlich identisch mit der von Böttinger[1]) durch Einwirkung von concentrirter Schwefelsäure auf Anilbrenztraubensäure in sehr geringer Menge erhaltenen Substanz vom Schmelzp. 190 bis 196°. Die Analysen ergaben die Formel $C_{17}H_{18}N_2O_2$, welche um die Bestandtheile einer Molekel H_2O reicher ist, als die von Böttinger gefundene. Wenn man die Hypothese C. Beyer's[2]) zuläfst, wonach die Entstehung einer intermediären Verbindung $CH_3-CHOH-CH_2-CO-CO_2H$ nach Analogie der Aldolbildung angenommen wird, so könnte die Constitution des Körpers auf die Formeln:

$$\text{I.}\ \begin{matrix} CH_3\text{-}CHOH\text{-}CH_2\text{-}C\text{-}CONHC_6H_5 \\ \| \\ NC_6H_5 \end{matrix} \quad \text{oder II.}\ \begin{matrix} CH_3\text{-}CH\text{-}CH_2\text{-}C\text{-}CO_2H \\ | \qquad\quad \| \\ HNC_6H_5 \quad NC_6H_5 \end{matrix}$$

zurückgeführt werden, von denen die letztere zwar wenig in Uebereinstimmung ist mit der Unlöslichkeit des Körpers in Alkalien, dafür aber in vollkommenem Einklange steht mit den von

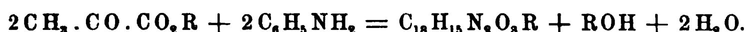
[1]) Ann. Chem. 265, 254. — [2]) Ber. 20, 1769.

v. Miller und Plöchl gemachten Beobachtungen über die Einwirkung von Anilin auf Aldehyd. Die Verbindungen der dritten Colonne sind Chinolinderivate und besitzen sämmtlich gelbliche Farbe. Sie sind bis zur Temperatur ihres Schmelzpunktes beständig, darüber hinaus erhitzt zersetzen sie sich unter Bildung flüchtiger Basen. Sie sind isomer mit den Verbindungen, welche Doebner und v. Miller[1]) durch Einwirkung von Paraldehyd auf die isomeren Amidobenzoësäuren erhalten haben. Die Homologen des einfachsten Gliedes der Reihe liefern bei ihrer Zersetzung im Benzolkern substituirte Chinaldine. Für die Darstellung der angeführten Producte war die Anwendung der *Brenztraubensäure* im Zustande vollkommener Reinheit erforderlich. Durch Destillation und fractionirtes Gefrierenlassen mittelst Kältemischung von Eis und Salz gelang es, die Säure im krystallisirten Zustande zu erhalten. Diese siedet bei 65° unter 10 mm Druck, ihr Schmelzpunkt ist bei 14°. Die bei Einwirkung von Anilin auf Brenztraubensäure entstehenden Körper, die *Anilbrenztraubensäure*, die *Aniluvitonin-* oder *Chinaldincarbonsäure*, sowie der als *Phenylamin-4-phenylimin-2-pentanonsäure* (Formel II. oben) zu bezeichnende intermediäre Körper sind schon von Böttinger beschrieben worden. Die Einwirkung des p-Toluidins auf Brenztraubensäure verläuft in der Weise, dafs hauptsächlich *p-Toluiluvitoninsäure*[2]) und nur geringe Mengen von *p-Toluilbrenztraubensäure*[2]) entstehen. Der intermediäre Körper, als *p-Toluilamin-4-p-toluilimin-2-pentanonsäure* bezeichnet, kann durch siedendes Chloroform dem hauptsächlich aus p-Toluiluvitoninsäure bestehenden Rückstande entzogen werden, welchen die ätherische Mutterlauge der ersten Ausscheidung beim freiwilligen Verdunsten zurückläfst. o-Toluidin wirkt in ätherischer Lösung auf Brenztraubensäure derart ein, dafs der zuerst entstehende Niederschlag ein Gemenge von *o-Toluilbrenztraubensäure*[2]) und den intermediären, weifsen Körper darstellt. Die *o-Toluiluvitoninsäure*[2]) entsteht in viel geringerer Menge und bildet hauptsächlich die aus dem gewonnenen Filtrat entstehende Ausscheidung. Bei Anwendung von m-Xylidin erhält man ebenfalls die entsprechenden drei Körper neben einander. β-Naphtylamin liefert fast ausschliefslich die *β-Naphtylamino-*

[1]) JB. f. 1884, S. 1279. Im Originale, S. 457, steht wohl irrthümlich, ohne Literaturangabe: Ce sont des isomères de composés obtenus par D. et M. dans l'action de l'aniline sur l'acide pyruvique en présence d'aldéhydes variables. — [2]) Die im Originale gebrauchten Namen „acide paratoluilpyruvique und paratoluiluvitonique" dürften nicht der in Deutschland üblichen Nomenclatur gemäfs gebildet sein.

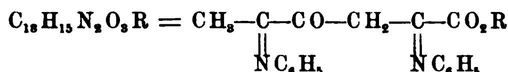
brenzweinsäure in sehr guter Ausbeute. Der intermediäre Körper konnte nicht beobachtet werden. Die *β-Naphtyluvitoninsäure (Methylcinchoninsäure)* entsteht in der Kälte nur in sehr geringer Menge, leicht dagegen bei andauerndem Kochen der Naphtylaminobrenztraubensäure mit Alkohol. Durch Einwirkung von α-Naphtylamin auf Brenztraubensäure in ätherischer Lösung entstehen entsprechende Verbindungen nicht.

II. Bei Einwirkung des Anilins auf einen Ester der Brenztraubensäure konnte man das Entstehen des Anilids der Brenztraubensäure oder eines Alkylderivates der vorher besprochenen Körper saurer Natur erwarten. Allein die Reaction verläuft nach folgender Gleichung:



$$2\,CH_3.CO.CO_2R + 2\,C_6H_5NH_2 = C_{18}H_{15}N_2O_3R + ROH + 2\,H_2O.$$

Unter dem Einflusse des Anilins findet Condensation zweier Molekeln des Esters statt, so dafs die Constitution des Productes der Reaction durch die folgende Formel zu interpretiren ist:



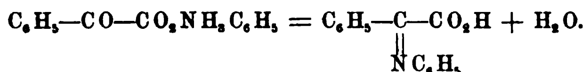
$$C_{18}H_{15}N_2O_3R = CH_3\text{—}\underset{\underset{NC_6H_5}{\|}}{C}\text{—}CO\text{—}CH_2\text{—}\underset{\underset{NC_6H_5}{\|}}{C}\text{—}CO_2R$$

Es wird also auf diese Weise durch eine regelmäfsig und ruhig verlaufende Reaction die Bildung einer normalen Kette von sechs Kohlenstoffatomen aus zwei solchen, welche nur drei Atome enthalten, ermöglicht. Das Vorhandensein einer Ketongruppe in γ-Stellung ist in Uebereinstimmung mit der Beständigkeit der erhaltenen Producte. In bester Ausbeute wurde der *Brenztraubensäureäthylester* erhalten durch einfaches Erhitzen äquimolekularer Mengen von Alkohol und Säure am Rückflufskühler unter gewöhnlichem Druck während einiger Stunden. Die Flüssigkeit wird alsdann der fractionirten Destillation im leeren Raume unterworfen. Man erhält auf diese Weise mehr als 90 Proc. der theoretischen Ausbeute an Brenztraubensäureäthylester. Derselbe stellt eine fast farblose Flüssigkeit von angenehmem Geruch dar, welche unter einem Druck von 18 bis 20 mm bei 66° ohne Zersetzung übergeht, unter Atmosphärendruck bei 155° unter leichter Gelbfärbung. Die Dichte beträgt 1,080 bei 14° und das Molekulargewicht wurde zu 114 (ber. 116) gefunden. Das *Phenylhydrazon* des *Esters* schmilzt bei 114 bis 115°, sein *Oxim* bei 94 bis 95°. Das *Product der Einwirkung* von *Anilin* auf den Ester ist ein weifser, krystallinischer Körper, welcher bei 146° schmilzt, löslich in heifsem Alkohol, wenig in Aether und Essigsäureester, unlöslich in Wasser. Seine Zusammensetzung entspricht der Formel

$C_{20}H_{20}N_2O_3$, das Molekulargewicht wurde zu 338 (ber. 336) gefunden. *p-Toluidin* reagirt mit dem Ester unter Bildung eines weifsen, krystallinischen Körpers von der Zusammensetzung $C_{22}H_{24}N_2O_3$ und dem Schmelzp. 197°. — *Brenztraubensäureisoamylester*, in gleicher Weise wie der Aethylester erhalten, ist eine klare, gelbliche Flüssigkeit von angenehmem Geruch, welche unter 14 mm Druck bei 86°, unter gewöhnlichem Druck bei 185° ohne merkliche Zersetzung siedet und bei 17° die Dichte 0,978 besitzt. Sein leicht veränderliches, in Aether sehr lösliches *Phenylhydrazon* schmilzt bei 185 bis 186°. — Das *Product der Einwirkung* von *Anilin* auf den Ester krystallisirt aus Aether in schönen Nadeln, aus Benzol in verfilzten, opaken Krystallen. Es ist löslich in Chloroform und heifsem Alkohol, wenig löslich in kaltem Alkohol und unlöslich in Wasser. Es schmilzt bei 126 bis 127°; das Molekulargewicht wurde gefunden zu 373 und 386 (ber. 378); die Zusammensetzung entsprach der Formel $C_{23}H_{26}N_2O_3$. Mit p-Toluidin giebt der Brenztraubensäureisoamylester eine bei 140° schmelzende *Verbindung* von der Zusammensetzung $C_{25}H_{30}N_2O_3$. — *Activer Brenztraubensäureamylester* ist eine farblose Flüssigkeit von angenehmem, etwas stechendem Geruch. Dieselbe siedet bei 85 bis 86° unter dem Druck von 16 mm und bei 185 bis 186° bei gewöhnlichem Druck ohne beträchtliche Zersetzung; ihre Dichte ist 0,984 bei 15°; das Drehungsvermögen entspricht dem Werthe $[\alpha]_D^{15} = 3^0\ 25'$ und zeigt in ätherischer oder essigsaurer Lösung keine Veränderung. Für das molekulare Brechungsvermögen wurde gefunden $\frac{n-1}{D}M = 65{,}73$ (ber. 66,23). Das *Condensationsproduct* von *Anilin* mit diesem Ester schmilzt bei 110 bis 111°. — *Brenztraubensäureallylester* wird durch Einleiten von Salzsäuregas in ein kalt gehaltenes Gemisch des Alkohols und der Säure und nachheriges vorsichtiges Destilliren unter vermindertem Druck erhalten. Die Ausbeute ist sehr gut, aber geringer als bei der Darstellung der vorher erwähnten Ester. Der Allylester ist eine farblose Flüssigkeit von stechendem Geruch, welche bei 65° unter dem Druck von 14 mm und bei 165° unter gewöhnlichem Druck siedet. Die Dichte ist 1,082 bei 17,5°. Das Molekulargewicht wurde zu 109 und 110 gefunden (ber. 128). Die *Verbindung* mit *Phenylhydrazin* schmilzt bei 185°, besitzt jedoch eine von der Formel des Hydrazons abweichende Zusammensetzung. Das *Oxim* schmilzt bei 77°, das *Condensationsproduct* mit *Anilin* von der Zusammensetzung $C_{21}H_{20}N_2O_3$ bei 136°. — *Brenztraubensäurebenzylester* wird wie der Allyl- und Amylester

dargestellt. Er siedet bei 103 bis 104° unter 36 mm Druck und bei 207 bis 208° unter gewöhnlichem Druck; seine Dichte ist 1,090 bei 14°. Das gelb gefärbte *Phenylhydrazon* schmilzt bei 150°. Das *Condensationsproduct* mit *Anilin* schmilzt bei 173 bis 174° und zeigt annähernd die Zusammensetzung $C_{25}H_{22}N_2O_3$. Bei längerem Verweilen in der Flüssigkeit, in welcher es entstanden ist, verwandelt es sich in einen Körper von höherem Schmelzpunkt.

III. Die Phenylglyoxylsäure giebt mit den primären aromatischen Basen wirkliche Salze und unterscheidet sich in dieser Beziehung von der Brenztraubensäure, welche nur Condensationsproducte liefert. Die Ketonfunction der Säuremolekel kann jedoch zur Geltung gebracht werden, indem unter Wasserverlust das Anilinsalz sich in die beständigere Anilsäure umwandelt:



$$C_6H_5-CO-CO_2NH_3C_6H_5 = C_6H_5-\underset{\underset{NC_6H_5}{\|}}{C}-CO_2H + H_2O.$$

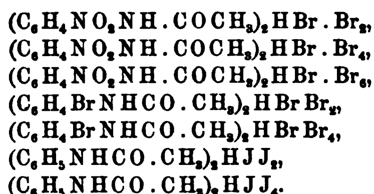
Diese Umwandlung wird im Allgemeinen durch Wärme, durch längeres Kochen mit gewöhnlichem Alkohol, Benzol oder Chloroform bewirkt. Sehr bemerkenswerther Weise bewirkt Methylalkohol schon in der Kälte diese intramolekulare Umlagerung. Die entgegengesetzte Umwandlung der Anilsäure in das Anilinsalz wird durch siedendes Wasser hervorgerufen. Die im Wesentlichen nach der Methode von Claisen aus Benzoylcyanid dargestellte Phenylglyoxylsäure giebt ein aus heifsem Alkohol in goldgelben Nadeln krystallisirendes *Phenylhydrazon* von der Zusammensetzung $C_{14}H_{22}N_2O_3$. — Das *Anilinphenylglyoxylat* bildet sich ohne bedeutende Wärmeentwickelung beim Vermischen der ätherischen Lösung der Componenten in Form weifser, fettglänzender Blättchen. Dasselbe beginnt bei 97° unter Wasserverlust zu sintern, wird wieder fest und schmilzt erst wieder bei 137° unter lebhafter Zersetzung. Das Salz ist sehr schwer löslich in kaltem Wasser, läfst sich jedoch aus heifsem umkrystallisiren. Beim Erhitzen für sich im luftleeren Raume, sowie unter gewöhnlichem Druck giebt es Wasser und Kohlensäure ab und verwandelt sich in das bei 52° schmelzende *Benzylidenanilin*, C_6H_5–CH=NC_6H_5. Wird es in die etwa dreifache Menge von Methylalkohol gebracht, so löst es sich schnell auf. Nach einigen Minuten bilden sich in der Flüssigkeit weifse Blättchen, welche sich schnell vermehren, deren Menge schliefslich beinahe dem Gewichte des angewandten Salzes gleich ist. Dieses Product schmilzt bei 151° und kann auch aus dem Salz durch längeres Kochen mit Aethylalkohol oder Chloroform erhalten werden. Das-

selbe stellt die *Anilphenylglyoxylsäure*, $\begin{matrix} C_6H_5-C-CO_2H \\ \| \\ NC_6H_5 \end{matrix}$, dar. Diese ist durchaus verschieden von dem durch Beckmann und Köster [1]) dargestellten Anilid der Phenylglyoxylsäure, $C_6H_5-CO-CO-NHC_6H_5$, welches bei 63° schmilzt. Dieses einfachste Anil einer aromatischen Säure ist löslich in heifsem Methyl- und Aethylalkohol, wenig in Aether, unlöslich in siedendem Benzol und Chloroform. Von siedendem Wasser wird es in grofser Menge aufgenommen, aus der Lösung scheidet sich jedoch beim Abkühlen das Anilinsalz der Phenylglyoxylsäure aus. Das Anil ist in concentrirter Schwefelsäure mit grünlichgelber Farbe löslich, welche beim Verdünnen mit Wasser verschwindet. Von Alkalilösungen wird es aufgenommen, indem sich anfänglich das Alkalisalz der Anilphenylglyoxylsäure bildet, welches jedoch durch Aufnahme von Wasser in Anilin und Phenylglyoxylat gespalten wird. Dennoch gelang es, mit Silbernitrat aus der kalt gehaltenen neutralen Lösung der Anilphenylglyoxylsäure in Kalihydrat ein *Silbersalz* in nadelförmigen Krystallen zu erhalten, welches im Dunkeln getrocknet der Zusamensetzung $C_{14}H_{10}NO_2Ag + H_2O$ entsprach. Beim Erhitzen über seinen Schmelzpunkt geht das Anil unter Kohlensäureentwicklung glatt in Benzylidenanilin über. Bezüglich der Einwirkung anderer aromatischer Basen auf die Phenylglyoxylsäure sei nur bemerkt, dafs stets zunächst die normalen Salze der Säure entstehen. Die Salze des o-Toluidins und des m-Xylidins erleiden unter dem Einflusse des Methylalkohols die oben beschriebene Umwandlung in eine dem Anil der Phenylglyoxylsäure analoge Verbindung nicht. Dagegen geht das Salz des p-Toluidins sowohl bei Einwirkung des Methylalkohols in der Kälte als auch bei längerem Kochen mit Benzol oder Chloroform in die *p-Toluilphenylglyoxylsäure* [2]), $C_{15}H_{13}NO_2$, über. Diese stellt ein gelbes Pulver dar, welches bei 152 bis 153° schmilzt. Das Salz des β-Naphtylamins wird sehr leicht und vollständig durch Methylalkohol in der Kälte sowohl, als wie durch längeres Kochen mit Benzol oder Chloroform umgewandelt in die *β-Naphtylaminphenylglyoxylsäure*. Dieselbe schmilzt bei 144° und geht bei weiterem Erhitzen und Kohlensäureabspaltung in das *Benzyliden-β-naphtylamin* vom Schmelzp. 102° über. Das α-Naphtylamin giebt mit Phenylglyoxylsäure kein Salz, sondern unter Mitwirkung des Sauerstoffs der Luft entstehen gefärbte, nicht näher untersuchte Producte.

[1]) Ann. Chem. 274, 9. — [2]) Vgl. diesen JB., Anm. S. 1102.

IV. Der *Aethylester* der *Phenylglyoxylsäure* wurde ohne die Wirkung condensirender Mittel dargestellt. Die Esterbildung wurde durch einfaches Erhitzen der Componenten bewirkt. Derselbe stellt eine gelbe Flüssigkeit von sehr angenehmem Geruch dar, welche unter 3 mm Druck bei 156° übergeht. Molekulargewicht gefunden 171 (ber. 178). Bei der Einwirkung von Anilin auf den Ester konnte der erwartete Ester der Anilphenylglyoxylsäure nicht erhalten werden. Es scheint sich bei dieser Reaction unter Wasseraufnahme und Abspaltung von Alkohol das Anilinsalz der Phenylglyoxylsäure zu bilden. *Hr.*

H. L. Wheeler u. P. T. Walden. Ueber Halogenadditionsproducte der Anilide [1]). — Diese Producte bilden sich nur bei gleichzeitiger Anwesenheit der Halogenwasserstoffsäuren. m-Nitroacetanilid, p-Bromacetanilid und Acetanilid resp. ihre sauren halogenwasserstoffsauren Salze addiren Brom oder Jod unter Bildung von:


$(C_6H_4NO_2NH.COCH_3)_2HBr.Br_2$,
$(C_6H_4NO_2NH.COCH_3)_2HBr.Br_4$,
$(C_6H_4NO_2NH.COCH_3)_2HBr.Br_6$,
$(C_6H_4BrNHCO.CH_3)_2HBrBr_2$,
$(C_6H_4BrNHCO.CH_3)_2HBrBr_4$,
$(C_6H_5NHCO.CH_3)_2HJJ_2$,
$(C_6H_5NHCO.CH_3)_2HJJ_4$. *Mr.*

H. Lloyd Snape. Ueber einige Phenylthiocarbaminate [2]). — Durch Einwirkung von Phenylcyanat auf Phenylmercaptan hatte Verfasser [3]) den Phenylester der Phenylthiocarbaminsäure, $NHC_6H_5.CO.S.C_6H_5$, erhalten. Um ein Isomeres dieser Verbindung, in welchem Sauerstoff und Schwefel ihre gegenseitige Stellung gewechselt haben, darzustellen, wurde die Einwirkung von Phenylthiocarbimid auf Phenol untersucht. Diese Untersuchung ist in der Zwischenzeit von A. E. Dixon [4]) ausgeführt worden, zu welcher der Verfasser einige ergänzende Bemerkungen giebt. Die Ausbeute an dem Phenylester der ψ-Phenylthiocarbaminsäure kann bis auf 25 Proc. gesteigert werden durch länger (nahezu drei Tage) andauerndes und höheres Erhitzen (250 bis 280°) der Componenten im geschlossenen Rohr. Der Schmelzpunkt der Verbindung wurde scharf bei 148° gefunden (Dixon fand 149 bis 151°), die übrigen von Dixon angegebenen Eigenschaften bestätigt. Es zeigte sich, dafs es nicht möglich war, dihydroxylirte

[1]) Chem. Centr. 67, I, 747 u. Amer. Chem. J. 18, 85—90. — [2]) Chem. Soc. J. 69, 98—101. — [3]) JB. f. 1885, S. 591. — [4]) JB. f. 1890, S. 1770.

Phenole, wie Resorcin und Hydrochinon, sowie auch Glycol mit Phenylthiocarbimid zu vereinigen. Dagegen gelang die Combination der Thioverbindungen der genannten Phenole mit Phenylcyanat leicht. Diese Thioverbindungen wurden nach der Methode von Koerner und Monselise [1]) dargestellt. Phenylcyanat und Dithioresorcin wurden im theoretischen Mengenverhältnifs im geschlossenen Rohr in Kochsalzlösung erhitzt. Nach Verlauf einer halben Stunde war der ganze Inhalt in eine krystallinische Masse umgewandelt. Diese wurde mit Alkohol gewaschen und aus Eisessig umkrystallisirt. Man erhält so lange Nadeln des *m-Phenylenphenylthiocarbaminates*, $C_6H_4(S.CO.NHC_6H_5)_2$, welche bei 178 bis 179° schmelzen und bei höherer Temperatur sich zersetzen. Der Körper ist fast unlöslich in Alkohol, löslich in Aether und wird von rauchender Salpetersäure beim Erwärmen mit weinrother Farbe gelöst. *p-Phenylenphenylthiocarbaminat* entsteht durch Vereinigung von Dithiohydrochinon und Phenylcyanat bei Wasserbadtemperatur. Aus siedendem Eisessig wird das Reactionsproduct in kleinen, rein weifsen Nadeln erhalten. Es schmilzt bei 200 bis 202° und ist in allen Mitteln etwas weniger löslich als das Metaderivat. *Hr.*

R. Walther. Ueber die Einwirkung von Orthoameisensäureäther auf primäre aromatische Amine [2]). — Zur Darstellung von Methenylamidinen ging schon Wichelhaus [3]) vom Orthoameisensäureäther aus, da dieser aber sich des Bombenrohres und hoher Temperatur bediente, waren die Ausbeuten nicht befriedigend. Die Umsetzung geht dagegen glatt auf dem Wasserbade vor sich. *Methenyldiphenylamidin* entsteht aus 2 Mol. Anilin und 1 Mol. Ester bei halbstündigem Erwärmen auf dem Wasserbade. Bei langsamem Abkühlen werden Prismen, aus Alkohol dagegen Blättchen erhalten. Verdünnter siedender Alkohol spaltet das bei 139° schmelzende Amidin sehr rasch in Anilin und Formanilid. Löslich in organischen Mitteln, am leichtesten in Aceton. *Methenyl-di-o-tolylamidin* [4]), $CH_3C_6H_4N{=}CH{-}NHC_6H_4CH_3$, analog erhalten, schmilzt bei 149°, erstarrt ebenfalls in Prismen, wogegen aus Alkohol Blättchen resultiren. Löslichkeit fast genau wie oben. Beim Reiben im Mörser wird die Substanz, wie sämmtliche hier beschriebenen Amidine, anhaltend und stark elektrisch. *Methenyl-p-ditolylamidin* erstarrt in Prismen und wird aus Ligroin in bei 141° schmelzenden Krystallen erhalten. m-Nitranilin und Ortho-

[1]) JB. f. 1876, S. 450. — [2]) J. pr. Chem. **53**, 472—478. — [3]) Ber. **2**, 116. — [4]) Ber. **10**, 1260.

ameisenäther werden über freier Flamme erhitzt, nach wenigen Minuten entsteht ein gelblicher Krystallbrei des *Methenyl-di-m-nitrophenylamidins*, das aus Alkohol in gelblichen Nadeln vom Schmelzp. 200° krystallisirt. Das *Methenyl-di-p-nitrophenylamidin* zeichnet sich durch seine Schwerlöslichkeit aus und schmilzt bei 236 bis 237°. Nur in warmem Aceton leicht löslich. *Methenyldi-m-bromphenylamidin* entsteht unter schwacher Wärmeentwickelung bei Zimmertemperatur. Entweder silberglänzende Blättchen oder wasserhelle Prismen, Schmelzp. 135. Auf Phenylhydrazin wirkt der Ester unter Rothfärbung ein; das Reactionsproduct besteht aus *Formazylwasserstoff*, $C_6H_5NH.N{=}CH.NH.NH.C_6H_5$, und Formylphenylhydrazin; die leichtere Löslichkeit des ersteren in Ligroin wird zur Trennung benutzt. Aus Ligroin krystallisirt Formazylwasserstoff in rothen Krystallen vom Schmelzp. 177° mit violettem Flächenschimmer. Auf salzsaures Phenylhydrazin wirkt der Ester unter Bildung von Formylphenylhydrazin nebst etwas Formazylwasserstoff ein. Amidoazobenzol und Ameisenäther geben beim Kochen den in goldgelben Prismen oder rothbraunen Nädelchen krystallisirenden Körper $C_6H_5N:NC_6H_4N{=}CH{-}NHC_6H_4N:N.C_6H_5$, Schmelzp. 191 bis 193°. Benzidin bildet ein sehr schwer lösliches, nicht gut zu reinigendes Amidin von hohem Schmelzpunkt, ebenso wenig liefs sich die Methenylverbindung der Pikraminsäure reinigen. Durch Verdrängung des Anilinrestes im Methyldiphenylamidin durch Toluidin und umgekehrt durch Einwirkung von salzsaurem Anilin auf Methenyldi-p-tolylamidin gelang es dem Verfasser, *gemischte Amidine* darzustellen. *Mr.*

Ch. Rabaut. Sur quelques phénylsulfamides[1]). — Im Anschlufs an seine frühere Untersuchung[2]) hat Verfasser folgende Phenylsulfamide dargestellt. Phenylsulfo-p-amidotoluol, erhalten aus Benzolsulfochlorid und Paratoluidin, schmilzt bei 122° [Wallach und Huth[3]) geben 120° an], ist fast unlöslich in Wasser, sehr leicht löslich in Alkohol, Benzol und Alkalien. Beim Erwärmen mit Salpetersäure (spec. Gew. 1,10) giebt es ein bei 178 bis 179° schmelzendes Dinitroderivat, welches beim Erhitzen mit Salzsäure unter Druck das bei 166° schmelzende Dinitroparatoluidin liefert. Die beiden NO_2-Gruppen sind demnach der Amidogruppe benachbart. Das Diamidophenylsulfo-p-toluid schmilzt bei 143 bis 144°. Phenylsulfo-α-amido-m-xylol (erhalten aus Benzolsulfochlorid und α-m-xylidin) schmilzt bei 128 bis 129°,

[1]) Bull. soc. chim. [3] 15, 1035—1037. — [2]) Daselbst 13, 633. — [3]) Ber. 9, 427.

ist in Alkohol sehr leicht löslich und giebt beim Erwärmen mit Salpetersäure ein Mononitroderivat vom Schmelzp. 152 bis 153°, welches beim Spalten mit Salzsäure das bei 68 bis 69° schmelzende Nitro-α-m-xylidin liefert, also die NO_2-Gruppe in o-Stellung zur Amidogruppe enthält. Das entsprechende Amidoderivat schmilzt bei 140 bis 141°. Der aus Benzolsulfochlorid und p-Xylidin erhaltene Körper schmilzt bei 138 bis 139°. Das Dinitroderivat schmilzt bei 174 bis 175°, die Diamidoverbindung bei 180 bis 181°. Während die genannten Sulfamide durch Permanganat verbrannt werden, sind sie gegen Salpetersäure, welche auch in verdünntem Zustande nitrirend wirkt, widerstandsfähig. *Th.*

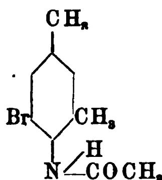
A. Klages. Ueber einige Derivate des m-Xylols[1]). — Verfasser hat aus dem s-Xylidin[2]) auf bekannte Weise das 1, 3, 5-Chlorxylol dargestellt. Es siedete unter 755 mm Druck bei 190 bis 191°, während das durch Chloriren des m-Xylols erhaltene[3]), vom Verfasser aus 1, 3, 4-Xylidin dargestellte Chlorxylol unter gleichem Druck bei 187 bis 188° überging. Durch Einwirkung der zehnfachen Menge rauchender Schwefelsäure (15 Proc. Anhydrid) bei 30 bis 40° wurde aus dem s-Chlorxylol die aus dem Sulfurirungsgemisch durch Zusatz von Eis herauskrystallisirende, bei 52° schmelzende 5-Chlor-1, 3-xylol-2-sulfonsäure erhalten. Das Chlorid bildet rhombische Krystalle vom Schmelzp. 56 bis 58°, das Amid schmilzt bei 191 bis 192°. Mit Natriumamalgam lieferte die Säure die 1, 3-Xylol-2-sulfonsäure. Als Nebenproduct entsteht beim Sulfuriren des Chlorxylols ein schwer lösliches Product, wahrscheinlich Sulfosäureanhydrid. Das s-Chlorxylol liefert ein Trinitroderivat vom Schmelzp. 218°. Aus dem 5-Nitro-1, 3, 4-xylidin[4]) wurde das 4-Chlor-5-nitro-1, 3-xylol erhalten (farblose Nadeln, mit Wasserdämpfen flüchtig, Schmelzp. 52°, Siedepunkt bei 20 mm Druck bei 161°, bei gewöhnlichem Druck bei 278°), aus diesem das bei 251° siedende 4-Chlor-1, 3, 5-xylidin. Bei der Reduction mit Zinn und Salzsäure entsteht nebenbei ein bei 72° schmelzendes und bei 265 bis 266° siedendes Dichlor-1, 3, 5-xylidin. Das 4-Chlor-1, 3, 5-xylidin wurde in das bei 231 bis 232° siedende 4, 5-Dichlor-1, 3-xylol übergeführt. Durch energische Nitrirung des 1, 3, 4-Acetxylids wurde das 2, 5-Dinitro-1, 3, 4-Acetxylid erhalten, welches bei 266° schmilzt und schwach saure Eigenschaften besitzt; es löst sich in Kalilauge und wird aus dieser Lösung durch Kohlen-

---

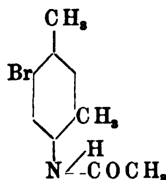
[1]) Ber. 29, 310—314. — [2]) Ber. 18, 2679. — [3]) Daselbst, S. 1761. — [4]) Daselbst, S. 2679.

säure oder verdünnte Säuren gefällt. Die Verseifung wurde durch Kochen mit einem Gemisch aus gleichen Theilen Alkohol und 20proc. Schwefelsäure bewirkt. Das 2, 5-Dinitro-1, 3, 4-xylidin schmolz bei 115°. Der Ersatz der Amidogruppe durch Chlor führte zu dem bei 61° schmelzenden, bei 290 bis 291° unzersetzt siedenden 4-Chlor-2, 5-dinitro-1, 3-xylol. Das entsprechende Diamin bildete ein mit Wasserdämpfen flüchtiges Oel vom Siedep. 280 bis 281°. Als p-Diamin lieferte dieses das 4-Chlor-m-xylochinon, welches derbe, bei 218° schmelzende Nadeln bildet und mit Wasserdämpfen flüchtig ist. *Th.*

Vaubel. Der Benzolkern. Die Bromverbindungen des as-m-Xylidins [1]). — Entgegen den Angaben von Beilstein hat Verfasser gefunden, dafs beim Bromiren von asymmetrischem m-Xylidin ein Monobromid vom Schmelzp. 45° (Acetylverbindung Schmelzp. 193°) entsteht, während nach Ganz (Ber. 3, 225) der Schmelzpunkt der Base bei 95 bis 96°, der Acetylverbindung bei 162° liegen soll. Wroblewski (Ann. **192**, 215) bromirte m-Xylidin direct und hielt sein Product für identisch mit dem von Ganz. Für den Körper von Wroblewski ist die Formel



sicher gestellt, für den anderen durch Bromiren des Acetylproductes erhaltenen mufs daher die Formel



angenommen werden. Das erstere ist leicht zu verseifen, das letztere schwierig. Die beobachteten Thatsachen stehen mit den Anschauungen des Verfassers über die Configuration des Benzolkernes in Uebereinstimmung. *Mg.*

L. Pesci. Mercurobenzylammoniumhydrat und -salze [2]). — Die sich vom *Mercurobenzylammonium*, [HN . (Hg) CH_2 . C_6H_5],

[1]) J. pr. Chem. 53, 552. — [2]) Chem. Centr. 67, II, 630 u. Gazz. chim. ital. 26, II, 54—75.

ableitenden Salze bilden mit Benzylaminsalzen schwer zerlegbare Doppelverbindungen, unterscheiden sich aber von den entsprechenden Anilinverbindungen dadurch, dafs ihr Quecksilber nur in der Seitenkette sitzt und leicht abgespalten werden kann. *Mercurobenzylammoniumhydrat*, aus dem Sulfat mit $Ba(OH)_2$ bereitet, konnte nur in wässeriger Lösung erhalten werden, zieht aus der Luft lebhaft CO_2 an, wobei ein amorphes Carbonat entsteht, daneben ist das Hydrat stets theilweise in Benzylamin und HgO gespalten. In kalter, wässeriger Lösung entsteht aus Benzylamin und Sublimat $C.C_6H_5CH_2NHgH . Cl . C_6H_5CH_2NH_2 . HCl$, das beim Waschen mit Wasser allmählich sein Benzylaminchlorhydrat verliert, in alkoholischer Lösung wurde erhalten $3C_6H_5CH_2NHgH . Cl . C_6H_5CH_2NH_2$. Aus siedendem Wasser krystallisirt $C_6H_5CH_2N . HgH . ClC_6H_5CH_2NH_2HCl . HgCl_2$. *Mercurobenzylammoniumchlorür* entsteht aus der aus kaltem Wasser erhaltenen Doppelverbindung durch 0,25 proc. Kalilauge als weifses, amorphes Pulver. *Mr.*

J. M. Lovén. Zur Kenntnifs des Phenäthylamins [1]. — Das durch die Reduction des Acetophenonoxims entstehende und dadurch leicht zugängliche Phenäthylamin, $C_6H_5.CH(NH_2).CH_3$, enthält ein asymmetrisches Kohlenstoffatom, und es besteht deshalb die Möglichkeit, dafs aus dem Gemisch der entgegengesetzt activen Molekeln durch die Zugabe von ungenügenden Mengen einer activen Säure ein Salz abgeschieden werden kann, welches nur active Molekeln der Base gleicher Art enthält. Obgleich dieser Spaltungsversuch von Kraft [2] mittelst des Tartrates ohne Erfolg ausgeführt worden ist, so wurde derselbe von Neuem unternommen. Durch Lösen der Base in der theoretischen Menge Weinsäurelösung wurde das Bitartrat bereitet. Es wurden aus der warmen, genügend concentrirten Lösung zunächst feine Nadeln erhalten, welche die Zusammensetzung des Bitartrates mit $1^1/_2$ Mol. Krystallwasser zeigten. Aus der Mutterlauge dieser Verbindung setzten sich kurze, dicke Prismen ab, welche die Zusammensetzung des wasserfreien Bitartrates besafsen. Die aus den Krystallen der ersten Art ausgeschiedene Base zeigte in ätherischer Lösung bei einer Rohrlänge von 2 dm eine Rechtsdrehung von etwa $^3/_4{}^0$ für Natriumlicht, die aus den Krystallen der zweiten Art abgeschiedene Base dagegen eine Linksdrehung von 8,5°. Aus diesen Versuchen wird geschlossen, dafs das gewöhnliche Phenyläthylamin in seine activen Componenten getrennt werden kann, und dafs die nadelförmigen Krystalle das mit einer geringen Menge Salz

[1] Ber. 29, 2313—2315. — [2] JB. f. 1890, S. 975.

der rechtsdrehenden Base verunreinigte Bitartrat der inactiven Base darstellen. Es soll versucht werden, durch Anwendung der Linksweinsäure das Bitartrat der Rechtsform der Base zu isoliren. *Hr.*

Farbwerke vorm. Meister, Lucius u. Brüning, Höchst a. M. Verfahren zur Darstellung von p-Amidophenylglycin[1]). — Danach kann durch Einwirkung von überschüssiger Monochloressigsäure auf p-Nitroanilin das *p-Nitrophenylglycin* und aus diesem durch Reduction mit Zinn, Eisen, Zink und Salzsäure das *p-Amidophenylglycin* gewonnen werden. Dasselbe ist in kaltem Wasser schwer, in heifsem ziemlich leicht löslich und kann aus letzterem in silberglänzenden, farblosen Blättchen erhalten werden, welche sich bei etwa 180° gelb färben und bei 208° unter stürmischer Zersetzung schmelzen. Das p-Amidophenylglycin löst sich sowohl in Alkalien, als in verdünnten Mineralsäuren; die farblosen Lösungen färben sich jedoch an der Luft bald violett. Oxydationsmittel bewirken in den wässerigen Lösungen dieses Körpers charakteristische Farbenreactionen. *Sd.*

R. Nietzki. Verfahren zur Darstellung von m-Nitranilinsulfosäure und ihren Homologen[2]). — Das m-Dinitrobenzol und seine Analogen werden in neutraler wässeriger Lösung beim Erwärmen durch Alkalisulfite leicht angegriffen, indem eine Nitrogruppe zur Amidogruppe reducirt wird, während gleichzeitig eine Sulfogruppe in den Kern tritt. Aus der Reactionsflüssigkeit wird die neue Säure durch Salzsäure in gelblichen Nadeln ausgeschieden. Im reinen Zustande bildet die *m-Nitranilinsulfosäure* fast farblose, in kaltem Wasser schwer lösliche, nicht unzersetzt schmelzbare Nadeln. Sie löst sich leicht in freien kohlensauren oder essigsauren Alkalien auf und wird durch salpetrige Säure in eine sehr schwer lösliche Diazoverbindung verwandelt. *Sd.*

Compagnie Parisienne de couleurs d'aniline. Verfahren zur Herstellung von m-Nitranilinsulfosäure und deren Analogen[3]). — Erhitzt man m-Dinitrobenzol mit einer wässerigen oder alkoholischen Lösung von Natriumsulfit (oder einem anderen gleichwirkenden Sulfit), so bildet sich unter lebhafter Reaction die *m-Nitranilinsulfosäure.* In gleicher Weise kann man Dinitrotoluol verarbeiten. *Sd.*

---

[1]) Patentbl. 2, 696, D. R.-P. Nr. 88433. — [2]) Patentbl. 2, 343, D. R.-P. Nr. 86097 vom 28. Februar 1895. — [3]) Monit. scientif. [4] 10, 112; Franz. Pat. Nr. 249316 vom 30. Juli 1895.

Badische Anilin- und Sodafabrik in Ludwigshafen a. Rh. Verfahren zur Darstellung von Nitrosaminen primärer aromatischer Amidoverbindungen und von deren Salzen [1]. — Da die Umwandlung der Diazoverbindungen der Amidoazokörper in die entsprechenden Nitrosamine nicht glatt verläuft, sollen nunmehr die Lösungen dieser Diazokörper mit Aetzalkalien so lange auf etwa 130 bis 150° erhitzt werden, bis eine Probe, mit Wasser verdünnt und mit einer alkalischen Lösung von β-Naphtol vermischt, auch bei Abwesenheit von überschüssiger Natronlauge keinen Farbstoff mehr giebt. *Sd.*

Chemische Fabrik Griesheim in Frankfurt a. M. Verfahren zur Herstellung von Hexanitrodiphenylamin [2]. — Das Hexanitrodiphenylamin läfst sich vortheilhaft durch Nitrirung des unsymmetrischen Dinitrodiphenylamins (erhalten aus Dinitrochlorbenzol und Anilin) in zwei Stadien gewinnen. Man nitrirt zunächst mit verdünnter, dann mit stärkerer Salpetersäure, wobei man sofort ein reines, harz- und schwefelsäurefreies Product erhält. *Sd.*

Farbenfabriken vorm. F. Bayer u. Co. in Elberfeld. Verfahren zur Darstellung von p-Diamidodiphenylaminsulfosäuren [3]. — o-Chlor-a-m-nitrobenzolsulfosäure [4] wird mit p-Phenylendiamin condensirt und die gebildete *p-Nitro-p-amidodiphenylamin-o-sulfosäure* reducirt (am besten in saurer Lösung). Die neue Säure scheidet sich aus der Reductionsflüssigkeit in weifsen, bald krystallinisch werdenden Flocken ab und kann aus Wasser umkrystallisirt werden. Sie ist ziemlich luftbeständig und soll zur Darstellung von Farbstoffen verwendet werden. *Sd.*

P. van Romburgh. Ueber die Nitrirung von Dimethyl-p-toluidin [5]. — Entgegen den Erfahrungen von Pinnow [6] findet Verfasser, dafs man auch aus Eisessig bei der Nitrirung von Dimethyl-p-toluidin ein einheitliches Product erhält, wenn man die kochende Lösung in Eisessig mit Salpetersäure (spec. Gew. = 1,48) bis zur Gelbfärbung versetzt. Beim Abkühlen, eventuell unter Zusatz von etwas Wasser, krystallisirt das *Nitramin* vom Schmelzp. 138°. Mit Phenol geht es beim Kochen in Dinitro-p-methyltoluidin [7] über, dieses durch Nitrit in salpetersaurer Lösung in das Nitrosamin. Kochende concentrirte Salpetersäure ersetzt

---

[1] Patentbl. 2, 72, D. R.-P. Nr. 84609 vom 6. Nov. 1894. — [2] Patentbl. 2, 343, D. R.-P. Nr. 86295 vom 12. Juli 1895. — [3] Patentbl. 2, 343, D. R.-P. Nr. 86250 vom 16. Nov. 1894. — [4] Ann. Chem. 265, 87. — [5] Ber. 29, 1015—1016. — [6] Ber. 28, 3044. — [7] Ber. 18, 1487.

die Nitroso- durch die Nitrogruppe, siedendes Phenol substituirt sie durch Wasserstoff. Die Ergebnisse von Pinnow sind auf Verwendung ungenügend concentrirter Salpetersäure zurückzuführen. *Mr.*

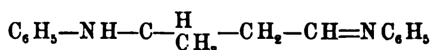
A. P. N. Franchimont und H. van Erp. Ueber die Nitramine[1]). — Wie van Erp[2]) gezeigt hatte, zersetzen sich neutrale aliphatische Nitramine, sofern sie eine Methylgruppe enthalten, bei Einwirkung von Kalilauge unter Bildung von primärem Amin, Ameisensäure, salpetriger Säure und Spuren von Methylalkohol. Das Octylmethylnitramin folgt dagegen dieser von van Erp aufgestellten Regel nicht, da es nicht zersetzt werden konnte. Das Benzylmethylnitramin giebt als Hauptproducte Methylamin und Benzaldehyd. Es bleibt also, entgegen den früheren Beobachtungen, die Methylgruppe mit dem Stickstoff in Bindung. Bei der Zersetzung des Dimethylnitramins bildet sich Formaldehyd. Diese Reaction könnte in der Weise erklärt werden, dafs unter dem Einflusse des Alkalis das Dimethylnitramin in die Verbindung $CH_3.NH.CH_2.NO_2$ sich umwandelt, welche durch Wasseraufnahme in $CH_3.NH_2$ und $OH.CH_2.NO_2$, und letzteres weiter in Formaldehyd und salpetrige Säure gespalten wird. — Folgende Verbindungen wurden neu dargestellt. *Octylmethylnitramin*, $C_8H_{17}.CH_3.N.NO_2$, eine schwach gelbe Flüssigkeit von fettartigem Geruch, vom Siedep. 164,5° bei 17,5 mm und spec. Gew. 0,965 bei 15°, wird durch Erwärmen von Octyljodid, Methylnitramin und Kalilauge in methylalkoholischer Lösung erhalten. Es wird durch wässerige Kalilauge bei 170° nicht zersetzt. — *Benzylmethylnitramin*, $C_7H_7.CH_3.N.NO_2$, stark lichtbrechende Flüssigkeit von schwach aromatischem Geruch, Siedep. 174 bis 175° bei 15 mm, kann auch in Krystallen vom Schmelzp. 22,2° erhalten werden. Aufser Benzaldehyd und Methylamin werden bei der Spaltung mit Kalilauge Benzoësäure, Ameisensäure und salpetrige Säure erhalten. — *o-Nitrobenzylmethylnitramin*, $NO_2.C_7H_6.CH_3.N.NO_2$, analog den vorigen Substanzen dargestellt aus o-Nitrobenzylchlorid, stellt bei 87 bis 87,5° schmelzende Krystalle dar, leicht löslich in Alkohol, Benzol und Chloroform, sehr wenig löslich in Aether und Ligroin, giebt bei der Zersetzung neben wenig Methylamin Benzoësäure und Ameisensäure, nicht aber o-Nitrobenzaldehyd. — *p-Nitrobenzylmethylnitramin*, wie sein Isomeres dargestellt, schmilzt bei 70 bis 71° und giebt bei der Zersetzung Methylamin, Spuren

[1]) Bull. soc. chim. [3] 15, 746—748. — [2]) Rec. trav. chim. Pays-Bas 14, 48.

von Benzoësäure und Ameisensäure. Benzaldehyd, durch den Geruch erkennbar, konnte nicht mit Sicherheit charakterisirt werden. — *Dimethylnitramin* giebt bei der Spaltung durch Kalilauge Formaldehyd (nachweisbar durch die Reaction von Schiff) und Methylalkohol (nachweisbar durch die Umwandlung in Benzoësäureester), ferner Ameisensäure und salpetrige Säure. Die Menge der Ameisensäure überwiegt die des Methylalkohols bedeutend. — Es wurde festgestellt, dafs bei der Einwirkung von Butyljodid auf Methylnitramin dasselbe Nitramin entsteht wie bei der Einwirkung von Methyljodid auf Butylnitramin. Aus dieser Thatsache und den allgemeinen Reactionen der neutralen Nitramine schliefsen die Verfasser, dafs letztere die Gruppe NO_2 enthalten. Gleichwohl hat van Erp verschiedene Körper erhalten, als er Jodide der Alkoholradicale auf die Kalium- oder Silberverbindungen der Nitramine einwirken liefs. *Hr.*

Chemische Fabrik vorm. Goldenberg, Geromont u. Co. in Winkel a. Rh. Verfahren zur Darstellung von Lactylderivaten des Methylanilins, Aethylanilins, p-Anisidins und p-Phenetidins [1]. — Durch Einwirkung der Chloride oder Bromide der α-halogensubstituirten Propionsäure auf die secundären oder primären Basen lassen sich die Halogenpropionylderivate derselben gewinnen, welche, mit Salzen von Carbonsäuren (Natriumacetat) in wässeriger oder alkoholischer Lösung bei gewöhnlichem oder erhöhtem Druck erhitzt, die entsprechenden Lactylderivate liefern. *Sd.*

A. Eibner. Ueber die Constitution der Nitrosoderivate der beiden secundären Aethylidenaniline [2]. — Die von Eibner 1894 dargestellten stereoisomeren Aethylidenaniline von der Formel



$$C_6H_5-NH-\overset{H}{\underset{CH_3}{C}}-CH_2-CH=NC_6H_5$$

liefern, trotzdem sie secundär-tertiär sind, Dinitrosoderivate, indem eine Nitrosogruppe in Parastellung zu der tertiären Amidogruppe in den Benzolkern eintritt. Entsprechend dieser Constitution zerfällt es bei der Reduction in saurer Lösung in Tetrahydroxinaldin und p-Phenylendiamin. Das früher von Eckstein dargestellte Nitrosoproduct bildet derbe, kurze, beiderseits zugespitzte prismatische Krystalle vom Schmelzp. 161°, schwer löslich in Alkohol und unlöslich in Aether, während das Nitrosoproduct der isomeren Eibner'schen Base in langen, gerade

---

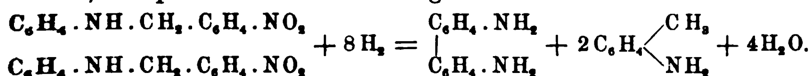
[1] Patentbl. 2, 165, D. R.-P. Nr. 85212 vom 10. März 1895. — [2] Ber. 29, 2977.

abgeschnittenen, zu Büscheln vereinigten Prismen vom Schmelzp. 120° auftritt, in heifsem Alkohol leicht, in Aether schwer löslich ist. Eine gegenseitige Umwandlung gelingt nur schwer und unvollständig. *Mg.*

Clara de Brereton Evans. Researches on tertiary benzenoid amines. II.[1]). — Es wird das Verhalten von Diäthylanilin, Dimethyl-o- und Dimethyl-p-toluidin beim Substituiren in Orthostellung untersucht. Die Sulfonsäuregruppe tritt schwierig in Orthostellung zur Gruppe $-NR'_2$, auch tritt, wenn ein Brom zu dieser Gruppe in Orthostellung bereits steht, nicht gern ein zweites Brom in die andere Orthostellung, jedoch ist dann eine viel durchgreifendere Bromirung möglich als beim Anilin. *v. Lb.*

Kalle u. Co., Biebrich a. Rh. Verfahren zur Darstellung schwefelhaltiger Basen[2]). — Der p-Amidobenzylalkohol und seine Homologen werden in Gegenwart oder Abwesenheit von Säuren durch Schwefelwasserstoff in schwefelhaltige, wohlcharakterisirte Basen übergeführt. Aus Amidobenzylalkohol entsteht so das *Diamidobenzylsulfid*, $(NH_2.C_6H_4CH_2)_2S$, welches identisch ist mit dem von O. und G. Fischer[3]) als p-Amidobenzylalkohol angesprochenen Körper. Aus Ligroin, worin die Substanz schwer löslich ist, erhält man sie in feinen farblosen Schuppen vom Schmelzp. 105°; ihre *Benzoylverbindung* schmilzt bei 223°. *Sd.*

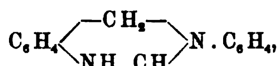
Francis E. Francis. Ueber Orthodinitrodibenzylbenzidin und einige Derivate[4]). — o-Dinitrodibenzylbenzidin, $NO_2.C_6H_4.CH_2.NH.C_6H_4.C_6H_4.NH.CH_2.C_6H_4.NO_2$, wird leicht durch Erhitzen einer Mischung von 2 Mol. Benzidin und 2 Mol. o-Nitrobenzylchlorid in alkoholischer Lösung erhalten und stellt nach dem Waschen mit heifsem Wasser und Umkrystallisiren aus Nitrobenzol ein ziegelrothes Pulver dar. Es schmilzt unter Zersetzung bei 226 bis 227° und ist in den gewöhnlichen Solventien unlöslich. Aus einer Lösung in concentrirter Schwefelsäure scheidet sich auf Zusatz von Wasser ein weifses, saures Sulfat, $C_{26}H_{22}N_4O_4.2H_2SO_4$, aus, das sehr leicht dissociirt und bei 215° unter Zersetzung schmilzt. Im Gegensatz zum p-Dinitrodibenzylbenzidin spaltet sich die o-Verbindung bei der Reduction mit Zink oder Zinn mit Salzsäure resp. mit Zinnchlorür in Benzidin und o-Toluidin, entsprechend der Gleichung:



$$\begin{matrix} C_6H_4.NH.CH_2.C_6H_4.NO_2 \\ C_6H_4.NH.CH_2.C_6H_4.NO_2 \end{matrix} + 8H_2 = \begin{matrix} C_6H_4.NH_2 \\ | \\ C_6H_4.NH_2 \end{matrix} + 2C_6H_4\begin{matrix} \diagup CH_3 \\ \diagdown NH_2 \end{matrix} + 4H_2O.$$

[1]) Chem. News 74, 303. — [2]) Ber. 29, Ref. 722; D. R.-P. Nr. 87059. — [3]) Ber. 24, 723. — [4]) Ber. 29, 1450—1453.

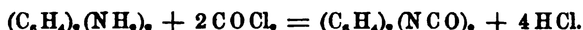
Man erhält jedoch kleine Mengen der entsprechenden Amidoverbindung $C_{26}H_{26}N_4$ bei vorsichtiger Reduction der Dinitroverbindung mittelst Zinkstaub und Eisessig bei 20°. Die Amidoverbindung schmilzt bei 185°; sie ist schwer löslich in Alkohol und Benzol, leichter löslich in Chloroform, löslich in Säuren und bildet Salze, die mit Wasser nicht dissociiren. Das Chlorhydrat wird durch Hinzufügen von concentrirter Salzsäure zu der Lösung des salzsauren Salzes als weifse, krystallinische Masse ausgefällt. — o-Dinitrodibenzyldinitrosobenzidin, $NO_2.C_6H_4.CH_2.N(NO).C_6H_4.C_6H_4.N(NO).CH_2.C_6H_4.NO_2$. Man behandelt das fein zerriebene Dinitrodibenzylbenzidin mit concentrirter Salzsäure und setzt zu dem so erhaltenen, in eiskaltem Wasser suspendirten Chlorid Kaliumnitrit in wässeriger Lösung hinzu. Durch Fällen ihrer Lösung in heifsem Nitrobenzol mit Alkohol erhält man die Nitrosoverbindung als ein mikrokrystallinisches, gelbes Pulver vom Schmelzp. 204°, wenig löslich in heifsem Eisessig. Sie zeigt die Liebermann'sche Nitrosoreaction. — o-Dinitrodibenzyldiformylbenzidin, $NO_2.C_6H_4.CH_2.N(CHO).C_6H_4.C_6H_4.N(CHO).CH_2.C_6H_4.NO_2$, scheidet sich krystallinisch aus beim sechsstündigen Erhitzen von o-Dinitrodibenzylbenzidin mit dem Zehnfachen seines Gewichtes Ameisensäure (Ausbeute 60 Proc.). Es ist ein grauer Körper, unlöslich in heifsem Alkohol, Benzol, Aether und Schwefelkohlenstoff, löslicher in heifsem Chloroform und Eisessig, der bei 205° schmilzt. Aus der Lösung in concentrirter Schwefelsäure wird der Körper durch Wasser unverändert wieder ausgefällt. — Diphenylenbisdihydrochinazolin:



entsteht bei der Reduction der Diformylverbindung durch Zinkstaub und Eisessig, wobei die Temperatur 20° nicht übersteigen darf. Das klare Filtrat von essigsaurem Zink wird durch concentrirte Salzsäure in das Chlorhydrat $C_{28}H_{24}N_4.2HCl$ übergeführt, das durch Umkrystallisirem aus heifsem Wasser in Tafeln, löslich in heifsem Alkohol, unlöslich in concentrirter Salzsäure, erhalten wird; oder aber das Filtrat wird mit einer kleinen Menge Ammoniak behandelt und die klare Lösung gekocht. Aus Nitrobenzol erhält man schliefslich das Chinazolin in Form von gelbweifsen krystallinischen Tafeln, die über 300° schmelzen und in den gewöhnlichen Solventien, aufser in Eisessig, unlöslich sind. Platindoppelsalz, $(C_{28}H_{24}N_4.2HCl)PtCl_4$, entsteht beim Hinzufügen von Platinchlorid zu der heifsen Lösung des Chinazolin-

chlorhydrats als gelber, krystallinischer Niederschlag, der in heifsem Wasser oder Alkohol sehr wenig löslich ist. *Rh.*

H. Lloyd Snape. Die Einwirkung von Diphenylendiisocyanat auf Amidoverbindungen[1]). — Leitet man über erhitztes salzsaures Benzidin einen raschen Strom $COCl_2$, so resultirt das *Diisocyanat* in nicht sehr guter Ausbeute:



$$(C_6H_4)_2(NH_2)_2 + 2\,COCl_2 = (C_6H_4)_2(NCO)_2 + 4\,HCl.$$

Leitet man in seine ätherische Lösung Ammoniak, so fällt der *Diphenylendiharnstoff* von Schiff, $NH_2CONH.C_6H_4.C_6H_4NHCONH_2$, als weifser Niederschlag. Mit Anilin in ätherischer Lösung entsteht der *Diphenyldiphenylendiharnstoff*, $C_6H_5NHCONHC_6H_4-C_6H_4NHCONHC_6H_5$, der auch von Kuhn aus Benzidin und Phenylisocyanat erhalten wurde. *Mr.*

W. Vaubel. Zur Gehaltsbestimmung von Benzidin und Tolidin[2]). — Bei der directen Bestimmung mit Nitrit werden andere Diphenylbasen mitbestimmt; genauere Resultate werden erhalten, wenn man nach dem Verfasser die salzsauren Basen mit Schwefelsäure versetzt und das Filtrat vom Benzidin- und Tolidinsulfat titrirt. Die Löslichkeit des Benzidinsulfats in Wasser (0,0076 g pro Liter) und des Tolidinsulfats (0,03 g pro Liter) würde kaum stören, wenn nicht die Gegenwart von Salzsäure die Löslichkeit ganz erheblich erhöhte:

1 L. H_2O +	20 ccm HCl (35 Proc.) lösen	0,02 g	Benzidinsulfat,
	50 „ „ „ „	0,45 g	„
	50 „ „ + 100 g Natriumacetat lösen	0,45 g	„
und			
	20 „ „ „ „	0,513 g	Tolidinsulfat,
	50 „ „ „ „	0,442 g	„

Daher fallen nach dieser Methode die Werthe für die fremden Basen stets zu hoch aus. *Mr.*

Moritz Freund. Zur Kenntnifs des Aluminiumchlorids[3]). — Bei der Einwirkung von o-Nitrobenzoylchlorid auf Benzol und $AlCl_3$ erhielt Verfasser zwei salzsaure Salze; die aus dem ersten isolirte Base schmolz bei 185 bis 190° und konnte nicht untersucht werden; die zweite bildet gelbe Nadeln vom Schmelzp. 169° und besitzt die Formel $C_{13}H_9NO$. Die Constitution ist unbekannt; mit o-Amidofluorenon ist die Base nicht identisch. Bei der Diazotirung liefert sie ein Product vom Schmelzpunkt über 350° von Phenoleigenschaften; dieser liefert, mit Zinkstaub destillirt,

[1]) Chem. Centr. 67, I, 489—490; Chem. News 73, 37. — [2]) Zeitschr. anal. Chem. 35, 164. — [3]) Monatsh. Chem. 17, 395.

einen Körper vom Schmelzp. 172°, während Fluoren bei 112° schmilzt. Bei der Condensation von Benzol und Nitrobenzol entsteht unter der Einwirkung des $AlCl_3$ zu 8,5 Proc. p-Amidodiphenyl.
Mg.

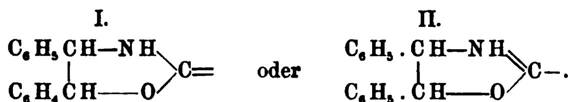
Hermann Seyberth. Ueber Ditolylimid[1]). — Ditolylimid wurde als Nebenproduct bei der Destillation von o-Toluidin in grofsen Mengen beobachtet und konnte auch durch Ueberhitzen von o-Toluidindämpfen dargestellt werden. Es bildet gelbgrünlich schimmernde Blättchen vom Schmelzp. 183 bis 184°, Siedep. 364°, und giebt mit Oxalsäure eine der Carbazolreaction ähnliche Färbung. *Mg.*

E. Erlenmeyer jun. Zur Kenntnifs der Diphenyloxäthylbasen[2]). — Verfasser hat versucht, womöglich optisch active Isomere zu dem bei 161° schmelzenden inactiven *Diphenyloxäthyl amin* von Goldschmidt u. Polonowska[3]), $C_6H_5.CHOH.CHNH_2.C_6H_5$, aufzufinden. Während dieser Körper durch Reduction des Benzoinoxims entsteht, hat Verfasser[4]) eine ebenfalls optisch inactive Base, die in Folge ihrer Ueberführung in Isohydrobenzoin analog constituirt erscheint, aus Benzaldehyd und Glycocoll erhalten, die bei 129 bis 130° schmilzt und deren Hydrochlorid mit Krystallmethylalkohol in charakteristischen sechsseitigen Tafeln krystallisirt. Diese Base scheint mit der in geringer Menge auch von Polonowska bei der Reduction des Benzylmonoxims erhaltenen Base vom Schmelzp. 128° identisch zu sein und wurde auch von Söderbaum[5]) bei der Reduction von Benzoinoxim erhalten. Das ganz reine Hydrochlorid von Söderbaum krystallisirte jedoch nach den Untersuchungen von Bruhns der Hauptsache nach in dreiseitigen Nadeln, vermischt mit wenigen Krystallen vom Habitus des vom Verfasser erhaltenen Hydrochlorids. Beide gehören dem hexagonalen System an. Auch unterscheidet sich die Söderbaum'sche Base von der des Verfassers dadurch, dafs ihr Hydrochlorid zunächst als Gallerte erhalten wird, aus der erst nach dem Stehen sich Krystalle abscheiden. Ob Polymorphie oder Isomerie vorliegt, konnte Verfasser vor der Hand nicht entscheiden. *Mr.*

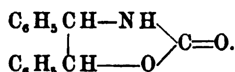
H. G. Söderbaum. Neue Condensationsproducte des Diphenyloxäthylamins[6]). — Verfasser hat in einer früheren Mittheilung gezeigt, dafs es leicht gelingt, von dem Diphenyloxäthylamin zu Ringcondensationen von dem nachstehenden Typus zu gelangen:

---

[1]) Ber. 29, 2594. — [2]) Ber. 29, 295—298. — [3]) Ber. 20, 492; 21, 483. — [4]) Ber. 28, 1866. — [5]) Daselbst, S. 2593. — [6]) Ber. 29, 1210—1216.



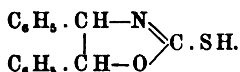
Durch Einwirkung von Phosgen auf die Base in Toluollösung entsteht leicht ein bei 189 bis 189,5° schmelzender Körper, $C_{15}H_{13}NO_2$, der aus Alkohol und Benzol in Nadeln krystallisirt und in den üblichen Lösungsmitteln, am schwersten in Ligroin, sich löst. Da der Körper, den Verfasser *4,5-Diphenyldihydro-2-aci-azoxol* nennt, gegen Säuren, Alkalien, Acetanhydrid aufserordentlich beständig ist, dürfte er dem Typus I. entsprechen:



Chlorkohlensäureäther wirkt in Benzollösung der Base unter Bildung von *Diphenyloxäthylurethan:*



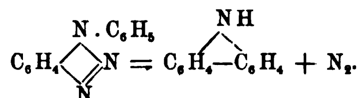
das aus 50 proc. Essigsäure farblose Nädelchen vom Schmelzp. 148 bis 148,5° bildet, leicht löslich in Alkohol, Eisessig und heifsem Benzol, schwerer in Aether, sehr schwer in Ligroin. Löst sich merklich in siedendem Wasser, in concentrirter H_2SO_4 tief violettroth. Geht bei Erhitzung auf dem Luftbade bei 275° unter Abspaltung von Aethylalkohol in das vorbeschriebene, bei 189 bis 189,5° schmelzende Diphenyldihydroaciazoxol über. Die diesem entsprechende Thioverbindung wird mittelst Schwefelkohlenstoff erhalten, ist leicht löslich in organischen Mitteln, schwer in siedendem Wasser und krystallisirt aus Alkohol in Tafeln, aus Wasser in Nadeln, Schmelzp. 185°. Da die Thioverbindung deutlich saure Eigenschaften zeigt und sehr reactionsfähig ist, betrachtet sie Verfasser als *4,5-Diphenyldihydro-2-thio-1,3-azoxol:*



— **Säurederivate**: Ameisensaures Diphenyloxäthylamin schmilzt bei 182° unter stürmischer Wasserabspaltung und geht dabei in *Monoformyldiphenyloxäthylamin*, $C_{14}H_{14}NO.COH$, über, das aus Alkohol in Nadeln krystallisirt, die in Benzol schwer löslich sind, bei 179° erweichen und bei 182 bis 183° schmelzen. Das *Diformylderivat*, $C_{14}H_{13}NO.|COH|_2$, wird bei anhaltendem Kochen mit wasserfreier Ameisensäure dargestellt und bildet aus Alkohol schöne, glas-

glänzende Nadeln, die bei 208° unter schwacher Zersetzung schmelzen. Das nur in Aceton leicht lösliche *Monoacetylderivat*, $C_{14}H_{14}NO.CH_3CO$, entsteht aus Base und Acetylchlorid in Benzollösung, Schmelzp. 196 bis 197°. Ohne Verdünnungsmittel wirkt Acetylchlorid in heftiger Reaction unter Bildung vom *Diacetylderivat* $C_{14}H_{13}NO.(COCH_3)_2$ ein, aus siedendem Benzol kurze vierseitige, quer abgeschnittene Prismen, aus Alkohol lange Prismen vom Schmelzp. 212 bis 213°. Verfasser konnte beim Kochen mit Acetanhydrid nicht die von Goldschmidt und Polonowska[1]) beschriebene Verbindung vom Schmelzp. 159° erhalten, er erhielt immer ein bei 196° schmelzendes Monoderivat. Dagegen schmilzt das *Isodiphenylderivat* bei 152 bis 153°. In Benzolverdünnung entsteht mit Benzoylchlorid *Monobenzoyldiphenyloxäthylamin*, seideglänzende Nadeln vom Schmelzp. 236 bis 237°. Ohne Verdünnungsmittel wurde eine der Monoverbindung sehr ähnliche, in allen Lösungsmitteln schwer lösliche *Dibenzoylverbindung* vom Schmelzp. 254° in Täfelchen erhalten. Daneben wurde ein in Alkohol und Benzol leicht lösliches Isomeres vom Schmelzp. 186 bis 187° erhalten, das, da die angewandte Base nahezu völlig rein war, durch Umlagerung entstanden war, was durch Vergleich mit dem aus der Isobase dargestellten Dibenzoylderivat Bestätigung erfuhr. *Mr.*

C. Graebe und Ullmann. Ueber eine neue Carbazolsynthese[2]). — Verfasser fanden, dafs aus o-Aminodiphenylamin durch salpetrige Säure erhaltenes Phenylazimidobenzol bei höherer Temperatur quantitativ in Carbazol übergeht:



Man destillirt bei 360°, wobei sich Stickstoff abspaltet, und fast reines Carbazol überdestillirt, das dann durch Lösen in Alkohol, Versetzen mit etwas Kali und Ausfällen mit Wasser gereinigt wird. *Mr.*

Carl Boettinger. Ueber Abkömmlinge der Naphtylamine[3]). — Verfasser hat α- und β-Naphtylamin mit verschiedenen organischen Säuren behandelt und konnte mit den angewendeten Säuren nur Salze des β-Naphtylamins erhalten. Aufser den Salzen beschreibt er auch Condensationsproducte der Base mit den an-

[1]) Ber. 20, 474. — [2]) Ann. Chem. 291, 16—17. — [3]) Arch. Pharm. 234, 170—185.

gewandten organischen Säuren. *Saures bernsteinsaures β-Naphtylamin*, $C_{14}H_{15}NO_4$, erhält man beim Zusammenbringen der alkoholischen Lösungen von Bernsteinsäure mit der äquivalenten Menge von β-Naphtylamin resp. mit dem Doppelten davon. Aus Alkohol umkrystallisirt bildet das Salz Nadeln, die in kaltem Alkohol schwer, in Aether nur sehr wenig löslich sind. Von kaltem Wasser werden sie nicht gelöst, von kochendem zerlegt. Erhitzt man Bernsteinsäure mit β-Naphtylamin einige Stunden im Oelbade auf 183°, so erhält man ein weifses, krystallinisches Reactionsproduct, das aus einem Gemenge von *Succin-β-naphtalid*, $C_{24}H_{20}N_2O_2$, und *Succin-β-naphtyl*, $C_{14}H_{11}NO_2$, besteht und durch Kochen mit grofsen Mengen von 96 proc. Alkohol, in dem das erstere Product so gut wie unlöslich ist, getrennt werden kann. Das Succin-β-naphtalid bildet ein weifses Pulver vom Schmelzp. 264°, das beim Erhitzen mit Essigsäureanhydrid im Rohr auf 160 bis 165° glatt gespalten wird in Succin-β-naphtyl und Acet-β-naphtilid. Das Succin-β-naphtyl krystallisirt aus Alkohol in Nadeln bezw. Prismen, die zunächst bei 176° schmelzen, erstarren und nochmals dann bei 183 bis 184° schmelzen. Durch Erhitzen von Brenzweinsäure und β-Naphtylamin im Oelbade auf 150 bis 160° konnte Verfasser *Brenzweinsäure-β-naphtyl*, $C_{15}H_{13}NO_2$, neben einer geringen Menge einer nicht näher untersuchten Substanz erhalten. Dasselbe bildet aus Alkohol recht kleine Krystalle und schmilzt bei 158 bis 159°. Das vom Verfasser schon früher beschriebene *Glycolsäure-α-naphtalid*, $C_{12}H_{11}NO_2$, krystallisirt aus Alkohol in vierseitigen Tafeln oder Prismen, die bei 126 bis 127° schmelzen, und liefert bei Einwirkung von Natronlauge und Benzoylchlorid in der Wärme eine Benzoylverbindung von der Formel $(C_7H_5O)OCH_2.CONHC_{10}H_7$ und vom Schmelzp. 191 bis 191,5°. *Glycolsäure-β-naphtalid* wird durch vierstündiges Erhitzen der Base mit Glycolsäure auf 155° gewonnen, bildet grofse, farblose Prismen vom Schmelzp. 138 bis 139° und liefert eine Benzoylverbindung, die bei 163° schmilzt. *Weinsaures β-Naphtylamin*, $C_{24}H_{24}N_2O_6$, wird beim Erhitzen der Componenten auf 170° gewonnen. Dasselbe krystallisirt in weifsen, silberglänzenden Blättern und schmilzt bei 170 bis 171°. Neben dem genannten Salz entsteht bei obigem Procefs das *Weinsäure-β-naphtalid*, $C_{20}H_{20}N_2O_4$, das von dem Salz durch Auskochen mit Alkohol, in dem es sich nicht löst, getrennt werden kann. Das Naphtalid besteht aus einem leichten weifsen Pulver, das bei 264 bis 265° unter vorheriger Schwärzung schmilzt. Beim Kochen mit Essigsäureanhydrid liefert das Naphtalid ein Gemenge von zwei Acet-

verbindungen. Citronensäure und β-Naphtylamin setzen sich in alkoholischer Lösung zu zweifach sauren Citronaten um. Das Gemenge der beiden gleich zusammengesetzten Salze, $C_{16}H_{17}NO_7$, liefert beim Umkrystallisiren ein Salz, das bei 92°, und ein Salz, das bei 138° schmilzt. Werden 3 Mol. Base und 1 Mol. Citronensäure in alkoholischer Lösung gemischt, so scheint eine Verbindung von der Formel $C_6H_8O_7 + 5C_{10}H_9N$ zu entstehen, die bei 114° schmilzt. Wird Citronensäure mit β-Naphtylamin fünf Stunden auf 175 bis 180° erhitzt, so entsteht neben dem *inneren Anhydrid des Citronensäuredinaphtalids*; $C_{26}H_{20}N_2O_4$, vom Schmelzp. 235 bis 236° das bei 150 bis 151° schmelzende *β-Naphtylaminsalz der β-Dinaphtalidocitronensäure.* *Tr.*

Henry E. Armstrong and W. P. Wynne. 2,1-β-Naphthylaminesulphonic acid and the corresponding Chloronaphthalenesulphonic acid[1]). — Verfasser fanden die Angaben von Tobias (D. R.-P. Nr. 74688) bestätigt, daſs die von Armstrong 1882 durch die Einwirkung von Chlorsulfonsäure auf β-Naphtol bei gewöhnlicher Temperatur erhaltene Säure nicht β-Naphtylschwefelsäure, sondern die isomere 2,1-β-Naphtolsulfonsäure ist. Die von Tobias gleichzeitig beschriebene entsprechende 2,1-β-Naphtylaminsulfonsäure wurde nach der Sandmeyer'schen Methode in die bisher unbekannte 2,1-β-Chlornaphtalinsulfonsäure verwandelt, welche die zwölfte bisher dargestellte von den vierzehn möglichen Isomeren ist. Die krystallinischen Natrium-, Kalium- und Baryumsalze der Säure enthalten je 1 Mol. Krystallwasser. Das Chlorid $Cl.C_{10}H_6.SO_2Cl$ krystallisirt aus einem Gemisch von Benzol und Petroläther resp. aus Essigsäure in Tafeln vom Schmelzp. 76° giebt ein Amid, Nadeln vom Schmelzp. 153, und wird durch Destillation mit Phosphorpentachlorid in 1,2-Dichlornaphtalin vom Schmelzp. 35° verwandelt. Bei der Behandlung mit der vierfachen Menge kalter 20proc. Anhydroschwefelsäure wird die 2,1-β-Naphtylaminsulfonsäure in die 2,1,4'-β-Naphtylamindisulfonsäure übergeführt, welche mit derjenigen identisch ist, die die Verfasser 1890 als Nebenproduct der Sulfonirung der Dahl'schen 2,4'-β-Naphtylaminsulfonsäure erhalten haben. *Rh.*

Henry E. Armstrong and W. P. Wynne. 1,3-α-Naphthylaminesulphonic acid and the corresponding chloronaphthalenesulphonic acid[2]). — Bei einer Wiederholung der Versuche von Clève konnten Verfasser dieselben völlig bestätigen, während sie

[1]) London Chem. Soc. 1895, S. 238; Chem. News 73, 54—55. — [2]) London Chem. Soc. 1895, S. 238; Chem. News 73, 55.

bei einer früheren Untersuchung (1889) wohl die zwei verschiedenkernigen, aber nicht die gleichkernige Nitrosulfonsäure erhalten hatten. Die Clève'sche γ-Naphtylaminsulfonsäure ist identisch mit der 1,3-α-Naphtylaminsulfonsäure von Kalle u. Co. (D. R.-P. Nr. 64 979). Das aus dem entsprechenden Chlornaphtalinsulfonsäurechlorid vom Schmelzp. 106° dargestellte Dichlornaphtalin vom Schmelzp. 61,5° giebt bei der Sulfonirung Producte, die für das 1,3-Dichlornaphtalin charakteristisch sind, nicht aber für das 1,2'-Dichlornaphtalin, zu dem es daher in keinem Zusammenhang steht. *Rh.*

Henry E. Armstrong and W. P. Wynne. Studies on the constitution of triderivatives of naphthalene. No. 15. The disulphonic acids obtained by sulphonating 1,3-α-naphthylamine- and 1,3-α-chloronaphtalene-sulphonic acids [1]). — Trockene *1,3-α-Naphtylaminsulfonsäure* giebt beim Eintragen in die vierfache Menge 20 proc. Anhydroschwefelsäure bei einer Temperatur unter 20° eine Disulfonsäure, deren saures Kaliumsalz in kurzen, spröden Nadeln mit 2 Mol. Krystallwasser krystallisirt; das neutrale Kaliumsalz ist überaus leicht löslich. Bei der Reduction nach der Hydrazinmethode liefert die Säure eine *Naphtalin-1,2'-disulfonsäure*, deren Chlorid bei 122° schmilzt. Letzteres liefert mit Phosphorpentachlorid 1,2'-Dichlornaphtalin vom Schmelzp. 65,3° und bei der Sulfonirung das charakteristische Chlorid vom Schmelzp. 117°. Die nach der Sandmeyer'schen Methode aus der Säure gewonnene Chlornaphtalindisulfonsäure giebt ein Chlorid, $Cl.C_{10}H_5(SO_2Cl)_2$, das aus Benzol und Petroläther in prismatischen Nadeln, aus Essigsäure in kleinen Prismen vom Schmelzp. 130° krystallisirt und bei der Destillation mit Phosphorpentachlorid 1,3,4'-Dichlornaphtalin vom Schmelzp. 103° giebt. — Eben dieselbe Chlornaphtalindisulfonsäure entsteht auch, ohne dafs sich eine Isomere bildet, wenn man das trockene Kaliumsalz der 1,3-α-Chlornaphtalinsulfonsäure mit 20 proc. Anhydroschwefelsäure auf 100° erhitzt. *Rh.*

C. Goldschmidt [2]) berichtete über eine Methode zur Darstellung von *Phenylhydroxylamin*, welche darin besteht, dafs Nitrobenzol in der zehnfachen Menge Aether, welchem einige Cubikcentimeter Wasser zugesetzt sind, gelöst, und die Lösung mit Zinkstaub im Ueberschufs unter Zusatz von einigen Gramm Chlorcalcium drei Stunden auf dem Wasserbade erwärmt wird. Nach dem Filtriren wird der

[1]) London Chem. Soc. 1895, S. 240; Chem. News 73, 55—56. — [2]) Ber. 29, 2307.

Aether verdunstet, der Rückstand mit Ligroïn gewaschen und so völlig reines *Phenylhydroxylamin* erhalten. *Wt.*

Kalle u. Co. in Biebrich a. Rh. Verfahren zur Darstellung von Condensationsproducten aus Formaldehyd und aromatischen Hydroxylaminen [1]). — Beim Vermischen einer salzsauren Lösung von *Phenylhydroxylamin* (1 Mol.) mit *Formaldehyd* (1 Mol.) bilden sich im ersten Moment weiſse Flocken der Formylenverbindung; dieselben wandeln sich jedoch sehr rasch und vollständig in ein ziegelrothes Pulver, das neue *Condensationsproduct*, um. Dasselbe ist das salzsaure Salz eines polymeren Anhydroproductes des p-Hydroxylaminbenzylalkohols. Mit Anilin und salzsaurem Anilin behandelt liefert es Paraleukanilin. Durch Umkochen der Diazoverbindung mit Wasser erhält man daraus p-Oxybenzaldehyd. Die gleiche Reaction läſst sich überall dort mit gleichem Erfolge vornehmen, wo aromatische Hydroxylamine mit freier Parastellung mit Formaldehyd in saurer Lösung zusammentreffen. So erhält man auch aus *o-Tolylhydroxylamin* und *Formaldehyd* einen analogen *Körper*. *Sd.*

Eug. Bamberger und Thor Ekecrantz [2]) stellten den *Methyläther des Nitrosophenylhydroxylamins*, $C_6H_5N_2O_2CH_3$, dar durch Behandeln von Nitrosophenylhydroxylamin mit Diazomethan. Derselbe ist isomer mit den beiden (α- und β-) Diazobenzolsäuremethyläthern, und krystallisirt in harten, farblosen, bei 37 bis 38° schmelzenden, in den üblichen organischen Solventien, mit Ausnahme von Petroläther, leicht löslichen Prismen. Durch Natriumamalgam wird er zu Phenylhydrazin, durch Zink und Essigsäure zu Diazoniumacetat reducirt. Im Gegensatz zu dem äuſserst zersetzlichen β-Diazobenzolsäureäther zeichnet er sich durch groſse Beständigkeit aus, ist mit Wasserdämpfen unzersetzt flüchtig, zeigt die Liebermann'sche Reaction nicht, und ist ohne Farbenwirkung auf eisessigsaures Naphtylamin. *Wt.*

Angelo Angeli. Ueber die Einwirkung des Hydroxylamins auf Nitrobenzol [3]). — Durch Einwirkung der berechneten Menge Nitrobenzol auf Hydroxylamin in alkoholischer Lösung bei Gegenwart von Natriumalkoholat wurde ein in glänzenden Schüppchen krystallisirender Körper erhalten, der in wässeriger Lösung mit verdünnter Schwefelsäure das von Bamberger [4]) aus Phenylhydroxylamin durch Einwirkung von salpetriger Säure erhaltene, bei 59° schmelzende Nitrosophenylhydroxylamin, $C_6H_5.N(NO)OH$, lieferte. *Th.*

[1]) Ber. 29, Ref. 747; D. R.-P. Nr. 87972. — [2]) Ber. 29, 2412. — [3]) Daselbst, S. 1884—1885. — [4]) Ber. 27, 1553.

Farbwerke vorm. Meister, Lucius u. Brüning in Höchst am Main. Verfahren zur Darstellung von aromatischen Amidoammoniumbasen [1]). — Aromatische Nitrobasen werden durch Alkylirung, oder Ammoniumbasen werden durch Nitrirung in Nitroammoniumbasen übergeführt und letztere mit sauren oder alkalischen Reductionsmitteln (Zink und Salzsäure, Zinkstaub allein, Natriumamalgam, Disulfit oder schweflige Säure) in *Amidoammoniumbasen* verwandelt. Auf diese Weise wurden die Salze folgender Basen gewonnen: *m-Amidophenyltrimethylammonium*, *m-Amidophenyldimethyläthylammonium*, *m-Amido-p-methylphenyltrimethylammonium*, *p-Amidobenzyltrimethylammonium*, *p-Amidobenzyltriäthylammonium*. *Sd.*

Farbwerke vorm. Meister, Lucius u. Brüning in Höchst am Main. Verfahren zur Darstellung von Amidoammoniumbasen [2]). — Die als Azofarbstoffcomponenten werthvollen *Amidoammoniumbasen* werden gewonnen, indem man Mono-Acidylderivate, Mono-Alkylidenderivate oder Mono-Azoderivate der Diamine der Alkylirung unterwirft und die entstehenden Körper in bekannter Weise spaltet. *Sd.*

R. Nietzki und G. Helbach. Ueber die Einwirkung von Alkalisulfit auf m-Dinitrobenzol [3]). — Wie Piria im Jahre 1851 zeigte, wird α-Nitronaphtalin bei Einwirkung von Ammonsulfit zum gröfsten Theil in Naphtionsäure umgewandelt. Derartige, in der Naphtalinreihe wiederholt beobachtete Reactionen können jedoch auch an Nitrokörpern der Benzolreihe beobachtet werden. Wenn 800 ccm einer Lösung von neutralem Natriumsulfit, welche 250 g im Liter enthält, mit 85 g m-Dinitrobenzol unter lebhaftem Rühren bis zum Schmelzen des letzteren erhitzt werden, so geht alles Dinitrobenzol in Lösung. Beim Uebersättigen mit Salzsäure fällt die neue *Nitranilinsulfosäure* nur in geringer Menge aus, besser gelingt die Abscheidung der Säure bei nochmaligem Aufkochen der sauren Flüssigkeit. Dieser Umstand läfst auf die Bildung von Zwischenproducten schliefsen, vielleicht einer Sulfaminsäure, deren man jedoch nicht habhaft werden konnte. Die Sulfosäure bildet ein in heifsem Wasser sehr schwer lösliches Krystallpulver, durch Erhitzen mit verdünnter Schwefelsäure auf 180° wird sie ziemlich glatt in m-Nitranilin und Schwefelsäure gespalten. Ihr Kaliumsalz, $C_6H_5N_2SO_5K$, krystallisirt aus verdünntem Alkohol in gelben, quadratischen Blättchen. Durch

[1]) Ber. 29, Ref. 749; D. R.-P. Nr. 87997. — [2]) Ber. 29, Ref. 891; D. R.-P. Nr. 88557. — [3]) Ber. 29, 2448—2450.

Elimination der Amidogruppe und Reduction der gebildeten Nitrobenzolsulfosäure zur Amidosäure wurde o-Amidobenzolsulfosäure erhalten. Bei partieller Reduction der nach E. und W. Erdmann[1]) aus dem unsymmetrischen Dinitrochlorbenzol durch Austausch des Chloratoms gegen eine Sulfogruppe entstehenden Dinitrobenzolsulfosäure, deren Constitution der Formel $(NO_2)(NO_2)(SO_3H) = 1,3,4$ entspricht, wurde eine Nitranilinsulfosäure erhalten, die mit der oben beschriebenen identisch ist. Unter Berücksichtigung der Orthostellung zwischen Sulfo- und Nitrogruppe mufs die Constitution der Nitranilinsulfosäure als $C_6H_3(SO_3H)(NO_2)(NH_2)[1,2,4]$ als bewiesen angesehen werden. — Durch Reduction geht die Nitranilinsulfosäure in die entsprechende *m-Phenylendiaminsulfosäure* über. Dieselbe krystallisirt aus Wasser in farblosen, rhombischen Tafeln, welche sich an der Luft allmählich bräunen. Durch salpetrige Säure wird dieselbe in einen Farbstoff der Phenylenbraunreihe umgewandelt. Auch eine *Nitrohydrazinsulfosäure* konnte dargestellt werden. Dieselbe verbindet sich mit Salzsäure zu einem Hydrochlorid von der Formel $HSO_3 . C_6H_3 <^{NO_2}_{NH.NH_2.HCl}$. Durch Kochen der Diazonitrobenzolsulfosäure mit Wasser wurde die *Nitrophenolsulfosäure* von der Stellung $(OH)(NO_2)(SO_3H)[1.3.4]$ erhalten. Das saure Kaliumsalz derselben krystallisirt aus heifsem Weingeist in gelben Blättchen. *Hr.*

C. Loring Jackson und Sidney Calvert. Bromderivate des m-Phenylendiamins[2]). — Schlieper[3]) hat aus seinen Versuchen den Schlufs gezogen, dafs durch Zinn- und Salzsäure nur solche Bromatome aus dem Benzolkern unter Ersatz durch Wasserstoffatome entfernt werden, welche zu zwei negativen Gruppen in o-Stellung sich befinden. Die Verfasser fanden aber, dafs das bei 192° schmelzende Tribromdinitrobenzol durch das erwähnte Mittel zu m-Phenylendiamin reducirt wird, obwohl nur *ein* Bromatom des Tribromdinitrobenzols zu zwei Nitrogruppen o-Stellung einnimmt. Der stark negative Charakter der Nitrogruppen hat keinen Einflufs auf die Ersetzbarkeit des Broms, da auch Tribromdiamidobenzol durch Zinn und Salzsäure in m-Phenylendiamin verwandelt wird. Da Dibromphenylendiamin sein Brom langsam abgiebt, ist die symmetrische Stellung der drei Bromatome zu einander als eine der Ursachen für deren leichte Abspaltung anzusehen, aber nicht als ausschliefsliche, da symmetrisches Tri-

---

[1]) D. R.-P. Nr. 65244. — [2]) Amer. Chem. J. 18, 465—489; Ref.: Chem. Centr. 67, II, 242—243. — [3]) Ber. 26, 2465.

brombenzol durch Zinn und Salzsäure nicht reducirt wird. Dafs die Gegenwart anderer Substituenten unabhängig von deren Natur die Bromabspaltung erleichtert, geht daraus hervor, dafs Tribromanilin durch Zinn und Salzsäure in Dibromanilin verwandelt wird. *Tribrom-m-phenylendiamin*, $C_6HBr_3(NH_2)_2$, wird durch Einwirkung von Bromwasser auf das salzsaure Salz des Phenylendiamins erhalten. Es bildet weifse Nadeln vom Schmelzp. 158° und geht durch Behandlung mit Zinn und Salzsäure und etwas Alkohol in m-Phenylendiamin über. Es bildet ein Hydrochlorid mit nur 1 Mol. Salzsäure und liefert bei Behandlung mit Acetylchlorid in wasserfreiem Benzol das noch nicht bei 330° schmelzende *Diacetamid*, $C_6HBr_3(NHC_2H_3O)_2$, durch Kochen mit Chlorkohlensäureester am Rückflufskühler das *Diurethan*, $C_6HBr_3(NHCO_2C_2H_5)_2$, vom Schmelzp. 212°. — Tribromdinitrobenzol vom Schmelzp. 192° wird durch Behandlung mit Zinkstaub und Essigsäure hauptsächlich zu Tribrom-m-phenylendiamin reducirt, durch Zinn und Salzsäure in Gegenwart von etwas Alkohol aber direct zu m-Phenylendiamin. Aus m-Phenylendiacetamid entsteht auch bei Einwirkung von Bromwasser im Ueberschufs nur *Dibrom-m-phenylendiacetamid*, $C_6H_2Br_2(NHC_2H_3O)_2$, in weifsen Prismen, welche bei 259 bis 260° unter Zersetzung schmelzen. Durch Erhitzen der Verbindung mit concentrirter Salzsäure werden die Acetylgruppen entfernt, und es entsteht *Dibrom-m-phenylendiamin*, $C_6H_2Br_2(NH_2)_2$, vom Schmelzp. 135°. Dasselbe ist stärker basisch, als das Tribromderivat, da es sich in wässriger Salzsäure oder Bromwasserstoffsäure löst und beim Abdampfen der Lösungen Salze mit 1 Mol. HCl oder HBr giebt. Durch Zinn und Salzsäure wird es weit langsamer zu m-Phenylendiamin reducirt als die Tribromverbindung. — *Tetrabromdinitrobenzol*, Schmelz. 227°, wird durch Behandlung mit Zinn und Salzsäure in *Monobrom-m-phenylendiamin* vom Schmelzp. 93 bis 94° verwandelt, in welchem die Substituenten wahrscheinlich symmetrische Stellung einnehmen. Diese Verbindung bildet noch leichter Salze als das Dibromphenylendiamin, welche 2 Mol. Halogenwasserstoff enthalten. Durch Behandlung der ätherischen Lösung des Monobromphenylendiamins mit Brom in geringem Ueberschufs entsteht *Tetrabromphenylendiamin*, $C_6Br_4(NH_2)_2$, welches bei 212 bis 213° schmilzt und fast gar keine basischen Eigenschaften mehr besitzt. *Hr.*

Farbenfabriken vorm. F. Bayer und Co. in Elberfeld. Verfahren zur Darstellung von symmetrisch substituirten p-Alphyl-o-alkyl-o-p-toluylendiaminen [1]. — In den in der p-Amidogruppe

[1] Ber. 29, Ref. 727; D. R.-P. Nr. 87667.

substituirten Alphyl-p-amido-o-toluidinen[1]) läfst sich weiterhin ein Wasserstoffatom der o-Amidogruppe durch ein Radical der Fettreihe substituiren, wodurch man zu den für die Herstellung von werthvollen Azinfarbstoffen besonders befähigten *Alkylalphyl-o-p-toluylendiaminen* gelangt. Man verfährt zweckmäfsig in der Weise, dafs man auf die Alphyl-p-amido-o-toluidine in Form der freien Basen Halogenalkyle bei Gegenwart oder Abwesenheit eines Lösungs- oder Verdünnungsmittels einwirken läfst oder die mineralsauren Salze der Basen mit den fetten Alkoholen erhitzt. Das so erhaltene *Benzyl-o-amidophenyl-p-amidotoluol* bildet ein krystallinisch erstarrendes Oel, welches bei 59 bis 60° schmilzt.
Sd.

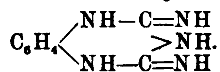
Richard Meyer und Alb. Seeliger. Ueber die Einwirkung von Oxaläther auf aromatische Amidokörper[2]). Bei Gelegenheit der Erforschung der Constitution eines Condensationsproductes aus 1,8-Naphtylendiamin und Oxaläther wurden Versuche über die Einwirkung dieses Aethers auf aromatische Amine angestellt, wobei im Allgemeinen gut krystallisirende theils neue, theils schon längst bekannte Körper aufgefunden wurden. So entstand aus Anilin und Oxaläther das Diphenyloxamid, $(C_6H_5NH)_2C_2O_2$, Schmelzp. 245°, aus o-Phenylendiamin und Oxaläther *o-Phenylenoxamid*, $C_6H_4\left\langle\begin{array}{l}NH-CO\\ \quad\;\; |\\ NH-CO\end{array}\right.$, welches in Nadeln krystallisirt, sich bei hoher Temperatur zersetzt, in Aether, Aceton, Benzol und Xylol nur schwer, in Methyl- und Amylalkohol leicht löslich ist. Es besitzt schwach saure Eigenschaften. Ein Körper von ganz analogen Eigenschaften, das *o-Toluylenoxamid*, $CH_3.C_6H_3\left\langle\begin{array}{l}NH-CO\\ \quad\;\; |\\ NH-CO\end{array}\right.$, entstand aus o-Toluylendiamin $(1:3:4:CH_3:NH_2:NH_2)$ und Oxaläther. Das m- und p-Phenylendiamin ergaben mit Oxaläther *m-* bezw. *p-Phenylendioxaminsäureester*, $C_6H_4(NH.CO.COOC_2H_5)_2$, Nadeln, Schmelzp. 154°, bezw. farblose Krystalle, Schmelzp. 215°. Beide Ester sind in den meisten Solventien leicht löslich und werden schon bei gewöhnlicher Temperatur momentan durch verdünnte wässerige Alkalien in *m-* bezw. *p-Phenylendioxaminsäure* verseift. Die erste schmilzt bei 225 bis 230° unter Zersetzung. Die zweite wurde nur in Form des sehr schwer löslichen Natriumsalzes isolirt. Nimmt man an Stelle ätzender Alkalien zum Verseifen der Ester Ammoniak, so entstehen *m-* bezw. *p-Phenylen-*

[1]) Ber. 28, Ref. 664. — [2]) Ber. 29, 2640—2645.

dioxamide, $C_6H_4(NH.CO.CO.NH_2)_2$, vom Schmelzp. 290°; bei der p-Verbindung konnte auch bei 310° kein Schmelzen bemerkt werden. In heifser Natronlauge sind diese Amide unter Abspaltung von Ammoniak löslich. — Aus o-Amidophenol und Oxaläther entstand das *o-Dioxydiphenyloxamid*, $\left(C_6H_4<{OH \atop NH}\right)_2C_2O_2$, welches aus Alkohol in goldbraunen Blättchen, Schmelzp. 280 bis 282°, krystallisirte. Der Körper löst sich in Alkalien mit gelber, in heifsen verdünnten Säuren mit rother Farbe. Sein *Diacetat*, $\left(C_6H_4<{OCOCH_3 \atop NH-CO-}\right)_2$, schmilzt bei 201°, krystallisirt aus Aceton in Blättchen. — Mit Phenol und den drei Dioxybenzolen reagirt der Oxaläther nicht. *v. N.*

Farbwerke vorm. Meister, Lucius und Brüning in Höchst a. M. Verfahren zur Darstellung von p-Amidobenzylanilin [1]). — Dieser Körper entsteht glatt, wenn man Formaldehyd in der Kälte auf ein Gemenge von Anilin und salzsaurem Anilin einwirken läfst. Er bildet ein zähflüssiges, in Wasser kaum, in den anderen üblichen Lösungsmitteln leicht lösliches Oel, das nicht unzersetzt destillirbar ist. Beim Erwärmen mit Anilin, salzsaurem Anilin oder einer wässerigen Lösung dieses Salzes (selbst schon mit verdünnter Salzsäure) lagert es sich in Diamidodiphenylmethan um. Es entsteht demnach als Zwischenproduct bei der Herstellung von Diamidodiphenylmethan. *Sd.*

Rudolf Ziegelbauer. Ueber das o-Phenylenbiguanid [2]). — Die substituirten Biguanide bilden sich aus den Monoaminen und dem Dicyandiamid durch einen additionellen Vorgang. Wenn aber nach Ziegelbauer Dicyandiamid der Wirkung von o-Phenylendiamin ausgesetzt wird, so entsteht unter Ringschliefsung und Abspaltung von Ammoniak ein *Phenylenbiguanid*,



Es ist eine einsäurige Base, welche mit vielen Säuren gut krystallisirende normale und saure Salze giebt. Die normalen Salze, d. h. diejenigen, welche auf 1 Mol. Base 1 Mol. Säure enthalten, reagiren auf Lackmus sauer. Wie das einfache Biguanid giebt auch das o-Phenylenbiguanid mit einigen Metallen (Kobalt, Nickel) unter Ersetzung von Wasserstoff Metallbasen, $(C_8H_8N_5)_2Ni$. — Man nimmt bei der Darstellung der Base 1 Mol. Dicyandiamid

[1]) Ber. 29, Ref. 746; D. R.-P. Nr. 87934. — [2]) Monatsh. Chem. 17, 648—666.

und 1 Mol. o-Phenylendiaminchlorhydrat und erhitzt mit Alkohol auf 105° sieben Stunden lang. Mittelst starker Salpetersäure fällt man gelbliche Krystalle von der Formel $(C_8H_9N_5)_2 . 5HNO_3 + 3H_2O$. Man kann aus dem Nitrate unter Wirkung von Alkalien *o-Phenylenbiguanid* in Blättchen erhalten. Es schmilzt bei 242°. Ziegelbauer hat das Chlorhydrat, das Platinsalz, das saure und normale Sulfat, das saure Chromat und das saure Ferrocyanat des o-Phenylbiguanids erhalten. *Wr.*

Kalle und Co. in Biebrich a. Rh. Verfahren zur Darstellung geschwefelter Basen aus m-Diaminen [1]. — Die primären m-Diamine liefern, in einem Lösungsmittel (Alkohol, Wasser, Holzgeist, Benzol, Eisessig u. s. w.) mit Schwefel gekocht, unter lebhafter Entwickelung von Schwefelwasserstoff wohlcharakterisirte schwefelhaltige Basen, welche zur Darstellung von Farbstoffen Verwendung finden sollen. Ein Zusatz von Alkali begünstigt im Allgemeinen die Bildung dieser Basen. *Sd.*

Kalle und Co. in Biebrich a. Rh. Verfahren zur Darstellung von m-Naphtylendiamin beziehungsweise Sulfosäuren desselben und Triamidonaphtalin [2]. — Erhitzt man α-Naphtol- oder α-Naphtylamin-m-monosulfosäure mit Ammoniak unter Druck auf höhere Temperatur, so bildet sich stets m-Naphtylendiamin. Unterwirft man derselben Reaction die Disulfosäuren des α-Naphtols oder α-Naphtylamins, welche eine Sulfogruppe im nicht substituirten Ring enthalten, so resultiren *Sulfosäuren des m-Naphtylendiamins.* Unter den gleichen Umständen bilden diejenigen Naphtol- oder Naphtylamin-m-sulfosäuren, welche im nicht substituirten Ring noch eine Hydroxyl- oder Amidogruppe enthalten, *Triamidonaphtaline.* In Anwendung kamen: α_1-Naphtylamin-β_2-sulfosäure, α_1-Naphtol-β_2-sulfosäure, α_1-Naphtylamin-β_2-β_3-disulfosäure, α_1-Naphtol-β_2-β_3-disulfosäure, α_1-Naphtylamin-β_2-α_4-disulfosäure, α_1-Naphtol-β_2-α_4-disulfosäure, α_1-Naphtylamin-β_2-β_4-disulfosäure, α_1-Naphtol-β_2-β_4-disulfosäure, endlich die α_1-β_3-Dioxynaphtalin-β_2-sulfosäure. *Sd.*

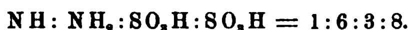
P. Friedländer und W. H. Kielbasinsky. Ueber einige Diamidonaphtalinsulfosäuren. Untersuchungen über isomere Naphtalinderivate. IV. [3]. — Die Untersuchungen wurden mit der Absicht unternommen, den Einfluſs der Stellung eintretender Sulfogruppen auf die Basicität der verschiedenen Naphtylen-

[1] Patentbl. 2, 307; D. R.-P. Nr. 86096 vom 15. November 1894. — [2] Ber. 29, Ref. 1026; D. R.-P. Nr. 89061. — [3] Ber. 29, 1978—1983.

diamine zu prüfen. Die von Witt[1]) und Griefs[2]) schon erhaltene *1,2-Naphtylendiamin-4-sulfosäure* wurde nach der Angabe des Ersteren aus Congoroth gewonnen und bildet mit Säuren keine Salze, besitzt also keine basischen Eigenschaften. Die entsprechende *1, 6-Naphtylendiamin-4-sulfosäure*[3]) wird aus der Amidonaphtolsulfosäure durch Erhitzen mit concentrirtem Ammoniak auf 180° erhalten, sie ist nach ihren Säureverbindungen als einbasisch aufzufassen. Tritt in die γ-Stellung eine zweite Sulfogruppe ein, wie dies bei der aus der Dinitrodisulfosäure des D. R.-P. Nr. 72665 von Kalle u. Co. erhaltenen *Diamidodisulfosäure* geschieht, so werden die basischen Eigenschaften vollkommen aufgehoben. Der Constitutionsbeweis wurde durch Ueberführung über die in blafsgelben Nadeln krystallisirende Tetrazosäure in das saure Natriumsalz einer Dichlornaphtalindisulfosäure, $C_{10}H_4Cl_2SO_3HSO_3Na$, und längeres Erhitzen dieser mit H_2SO_4 vom Siedep. 180 bis 200° zum Kochen, wobei 1,6-Dichlornaphtalin entsteht, geführt. Ebenso wurde die Diamidodisulfosäure durch Natriumamalgam zu 1,6-Diamin reducirt. Die Constitution der Säure ist:


$$NH_2:NH_2:SO_3H:SO_3H = 1:6:4:8.$$

Die Säure ist in Wasser schwer löslich und bildet gut krystallisirte Salze. Bei der Darstellung vorgenannter Säure im Grofsen entsteht, wie Hepp constatirte, ein *Isomeres*, das sich durch Löslichkeitsverhältnisse, Nuance der daraus erhaltenen Farbstoffe von der erstgenannten Säure unterscheidet. Eine von Hepp zur Verfügung gestellte Probe konnte ebenfalls in 1,6-Dichlornaphtalin übergeführt werden; da sie auch aus 1-Nitronaphtalin-3-γ-sulfosäure gewonnen werden konnte, entspricht ihr die Constitution:


$$NH: NH_2:SO_3H:SO_3H = 1:6:3:8.$$

Die Säure besitzt ebenfalls keine basischen Eigenschaften. Die von Cassella laut D. R.-P. Nr. 70890 erhaltene *1,5-Naphtylendiamin-2-sulfosäure* zeigt, wie aus der Bindung von Säuren zu wohl charakterisirten Salzen hervorgeht, ausgesprochen basische Eigenschaften. Bei der Hydrolyse mit verdünnten Säuren wurde das bekannte 1,5-Naphtylendiamin erhalten. *Mr.*

A. Schuster und J. Pinnow. Ueber Derivate des α-Diamidodimethylanilins[4]). — Zur Darstellung des α-Diamidodimethylanilins

[1]) Ber. 19, 1720. — [2]) Ber. 15, 2195. — [3]) D. R.-P. Nr. 77157. — [4]) Ber. 29, 1053—1057.

erwies sich die Vorschrift von Mertens[1]) als unbrauchbar; Verfasser erhielten dabei gewöhnlich das α-Dinitromethylanilin von Romburgh[2]). Das Dinitrodimethylderivat konnte am besten erhalten werden, wenn 7 g Dimethylanilin bei 10 bis 15° mit 50 ccm verdünnter H_2SO_4 mit 150 ccm 30 proc. Salpetersäure stehen gelassen wurde; die Temperatur steigert sich um 10°, und es scheiden sich Nadeln des Dinitrodimethylanilins aus, die abgesaugt, mit Wasser gewaschen und aus Alkohol umkrystallisirt werden. Man reducirt mit Zinn, entfernt dieses dann und zieht die Diamidoverbindung mit Aether aus. Der Aetherrückstand wird unter Minderdruck destillirt, wobei unter 22 mm Druck die Diamidoverbindung bei 178° übergeht. Mit Essigsäureanhydrid wurde daraus neben 37 Proc. Methyläthenylacetylamidophenylenamidin, 36,8 Proc. des von Wurster und Sendter beschriebenen Körpers erhalten; dieser ist jedoch nicht ein Monoacetylderivat, da keine freie Amidogruppe nachgewiesen werden konnte, sondern nach Analyse *Diacetyldiamidodimethylanilin*, $C_{12}H_{17}N_3O_2$, Schmelzp. 151,5 bis 152,5°. Die aus dem Amidin durch Abspaltung von Acetyl erhaltene Base vom Schmelzp. 167 bis 168°, $C_9H_{11}N_3$, ist leicht löslich in Wasser; ihr Pikrat, braune Nadeln, schmilzt unter Aufschäumen bei 248°. Die Diazoverbindung ist sehr beständig und läfst sich unverändert aufkochen. Der mit α-Naphtylamin erhaltene Farbstoff färbte ungebeizte Baumwolle an, was auf den Imidazolring zurückgeführt wird. Der Farbstoff bildet aus Anilin orange Nadeln mit grünlichem Reflex, Schmelzp. 260° unter Aufschäumen. Durch Nitrirung in concentrirter H_2SO_4 wurde neben Isomeren *Methyläthenylnitroacetylamidophenylenamidin* erhalten, aus Eisessig in Warzen gelber Nadeln krystallisirend, die 1 Mol. Krystalleisessig enthalten und bei 220 bis 221° schmelzen. Das *Methyläthenylnitramidophenylenamidin*, $C_9H_{10}N_4O_2$, aus Alkohol in bordeauxrothen Nadeln, Schmelzp. 251 bis 252°, ist leicht löslich in heifsem Wasser und wird mit Zinn und Salzsäure zu dem Methyldiäthenyltetramidobenzol reducirt, das als bei 211 bis 212° schmelzendes, in lancettenartigen Nadeln krystallisirendes Quecksilberdoppelsalz, $C_{11}H_{22}N_4 . 2HCl . 2HgCl_2$, isolirt wird. Man entfernt dann Hg durch SH_2 und scheidet die Base durch Aetzalkalien ab. In Alkohol sehr leicht, in heifsem Wasser mäfsig löslich. Aus Wasser krystallisiren feine Nadeln, die bei 260° nicht schmelzen und 1 Mol. H_2O enthalten. *Chloroplatinat*, gelbrothe Nadeln. *Mr.*

[1]) Ber. 19, 2123. — [2]) Rec. trav. chim. Pays-Bas 8, 273.

A. W. Palmer und W. C. Brenke. Ueber symmetrisches Triamidotoluol[1]). — Trinitrodibromtoluol vom Schmelzp. 229° wurde mehrere Tage bei gewöhnlicher Temperatur mit Zinn und Salzsäure stehen gelassen. Beim Sättigen der klaren Lösung mit Salzsäuregas fällt das Zinndoppelsalz, das man in Wasser löst und mit Schwefelwasserstoff zersetzt. Das Filtrat vom Zinnsulfid scheidet aus gesättigter chlorwasserstoffsaurer Lösung schneeweifse verfilzte Nadeln aus. Krystallform verschieden, je nach Concentration und Temperatur. Das *Sulfat* bildet derbe Prismen; Pikrinsäure giebt ein schön krystallisirtes *Pikrat*. Eisenchlorid giebt keine Farbenreaction. Durch sehr concentrirte Kalilauge wurde die freie Base in anfangs öligen, bald zu einer krystallinischen Masse erstarrenden Tröpfchen erhalten. Die Untersuchung wird fortgesetzt. *Mr.*

Phenole.

Edouard Grimaux. Note sur l'anéthol[2]). — Die Angabe Cahour's, dafs Anethol mit trockener Salzsäure ein Chlorhydrat bildet, ist unrichtig; Anethol absorbirt allerdings 18 bis 20 Proc. Chlorwasserstoff, aber dasselbe scheint in der flüssigen Masse nur gelöst. Destillirt man das Product sogleich, so bildet sich das Metanethol vom Schmelzp. 132° neben einem nicht krystallisirenden, neuen Polymeren, dem Isanethol. Letzteres ist das alleinige Product einer längeren Einwirkungsdauer (zwei Jahre) von Chlorwasserstoff. Anethol erniedrigt seinen Schmelzpunkt, wenn es längere Zeit flüssig gehalten oder destillirt wird, da es sich hierbei theilweise polymerisirt. *Ldt.*

Charles Moureu. Sur deux isomères de l'anéthol[3]). — Verfasser benutzt den Weg zur Darstellung des Isosafrols analog zur Darstellung der Isomeren des Anethols, des Ortho- und des Metaanethols. Ortho- resp. Meta-Metoxybenzaldehyd werden mit Propionsäureanhydrid und trockenem Natriumpropionat sechs Stunden lang am Rückflufskühler erhitzt. Dann treibt man mit heifsem Dampf, der auch das Anhydrid zersetzt, die Propionsäure, unverändertes Anhydrid und das gebildete Anethol über. Im Rückstand bleibt die Methylortho- resp. -metapropioncumarsäure zurück, welche aus der alkalischen Lösung durch Salzsäure aus-

---

[1]) Ber. 29, 1346—1347. — [2]) Bull. soc. chim. 8, 778—779. — [3]) Compt. rend. 123, 57—60.

fällt. Die Orthosäure bildet Nadeln vom Schmelzp. 107 bis 108°, die Metasäure solche vom Schmelzp. 92 bis 95°. Aus dem Destillat äthert man, nachdem man alkalisch gemacht, das Anethol mit dem Aldehyd aus. Letzteren entfernt man mit Bisulfit. Das Anethol trocknet und destillirt man dann. Das Orthoanethol siedet bei 220 bis 223° und erstarrt noch nicht bei —23°. Seine Dichte ist 1,0075. Es riecht wie Veratrol. Das Metaanethol siedet bei 226 bis 229° und riecht wie Elemiharz, Dichte 1,0013. Beide addiren leicht Brom. *Ldt.*

Carl Hell und B. Portmann. Ueber die Einwirkung des Natriumäthylats auf Aethylisoeugenoldibromid [1]). — Bei Einwirkung von Natriumäthylat auf Dibromide aromatischer Propenylverbindungen entsteht aufser dem Aethyläther des α-Propenylalkohols, $R-C(OC_2H_5)=CH.CH_3$, noch ein bromhaltiges Product, aus welchem sehr verschiedene Körper erhalten werden konnten. Verfasser liefsen 1 Mol. Natriumäthylat in verdünnter Lösung auf 1 Mol. Isoeugenoläthylätherdibromid einwirken und erhielten als Reactionsproduct ein nicht erstarrendes Oel, von welchem sich beim Erhitzen über 200° oder bei 15 mm Druck schon bei 187° „reiner Alkohol“ abspaltete. Formel der Verbindung: $C_6H_3(OCH_3)(OC_2H_5)CH(OC_2H_5)CHBr.CH_3$ (analysirt). Im Vacuum destillirt, geht der um 1 Mol. Alkohol ärmere Körper als Oel über und erstarrt zu irisirenden Blättchen, die, umkrystallisirt, bei 72° schmelzen. Formel: $C_6H_3(OCH_3)(OC_2H_5)CH.CBr.CH_3$ (analysirt). Verbindet sich direct mit Brom ohne Bromwasserstoffentwickelung zu einer in Aether und Petroläther schwer löslichen Verbindung der Formel: $C_6H_3(OCH_3)(OC_2H_5)CHBr.CBr_2.CH_3$ (analysirt). Schmelzp. 107°. Brom sehr fest gebunden, nur durch Natriumäthylat austauschbar. Reactionsproduct hierbei sofort erstarrendes Oel. Aus Alkohol oder Petroläther krystallisirt: weifse, derbe Krystalle. Schmelzp. 71°. Die Analyse stimmte auf ein Derivat des Allylens von der Formel $C_6H_3(OCH_3)(OC_2H_5)C\equiv C.CH_3$, und ist hierdurch die Constitution der genannten Verbindungen aufgeklärt. Substanz verbindet sich direct mit Brom, und zwar werden aus vorläufig noch unbekannten Gründen nur zwei Atome aufgenommen. Product aus Petroläther: sechsseitige, dünne Tafeln. Formel: $C_6H_3(OCH_3)(OC_2H_5)CBr=CBr.CH_3$ (analysirt). Bei Einwirkung von metallischem Natrium auf die gebromte Propenylverbindung, $C_6H_3(OCH_3)(OC_2H_5)CH=CBrCH_3$, erhielten Verfasser ein Product der Zusammensetzung $C_6H_3(OCH_3)(OC_2H_5)CH_2CH_2CH_3$,

[1]) Ber. 29, 676.

d. h. ein Dihydroäthyleugenol, welches auch aus dem Isoeugenolätherdibromid auf demselben Wege zu erhalten ist, so dafs man aus dem Isoeugenol entweder zu einem Allylenderivat oder zu einem Propanderivat gelangen kann. Ferner entsteht bei Einwirkung von Kaliumacetat auf Isoäthyleugenoldibromid ein Essigsäureester des β-gebromten α-Propylalkohols, $C_6H_3(OCH_3)(OC_2H_5)$ $CH(O.COCH_3)CHBrCH_3$, welcher, erhitzt, Essigsäure abspaltet und ebenfalls in die obengenannte, gebromte Propenylverbindung $C_6H_3(OCH_3)(OC_2H_5)CHCBrCH_3$ übergeht, welche auch durch Abspaltung von Alkohol aus dem Aethoxylderivat sich bildet. *Stl.*

Carl Hell und A. Hollenberg. Ueber die Einwirkung von Natriumäthylat auf Anetholdibromid und Monobromanetholdibromid [1]). — Durch Einwirkung von Natriumäthylat auf Anethol- und Monobromanetholdibromid entstehen zuerst Zwischenproducte, die bei längerem Stehen oder beim Zusammenkommen mit Säuren Aethylalkohol abspalten und in Ketone übergehen, eine Reaction, die auch, unabhängig von den Verfassern, von Wallach und Pond [2]) beobachtet wurde. Aus Natriumäthylat und Monobromanetholdibromid entsteht zunächst ein öliger Körper, der bei 16 mm Druck bei 180 bis 182° unverändert destillirt. Destillat ölige, schwach aromatisch riechende Flüssigkeit, die in gut verschlossenen Gefäfsen sich unverändert hält. Analysen führten zur Formel $C_6H_3Br(OCH_3)COC_2H_5{=}CH.CH_3$. Der Luft ausgesetzt allmählich rascher beim Kochen mit Alkohol oder bei Einwirkung verdünnter Säuren und namentlich concentrirter Salzsäure bildet das Oel unter Abspaltung von Aethylalkohol einen krystallisirten Körper. Derselbe krystallisirte Körper entsteht ferner beim Erhitzen des Oels auf ca. 290° bei gewöhnlichem Druck, wobei aber keine Alkohol-, sondern Aethylenabspaltung eintritt. Aus diesen Reactionen ergiebt sich, dafs durch Einwirkung von Natriumäthylat auf Monobromanetholdibromid der obiger Formel entsprechende m-Brom-p-methoxylbenzol-α-propenyläther (analysirt) entsteht, d. h., dafs jener Verbindung ein Brom als Bromwasserstoff entzogen und das andere durch die Aethoxygruppe ersetzt wurde. Der durch Alkohol- resp. Aethylenabspaltung entstehende α-Propenylalkohol lagert sich, wie dies bei entsprechenden Propenylverbindungen häufiger beobachtet wurde, sofort in das Keton $C_6H_3Br(OCH_3)COCH_2CH_3$ (analysirt) um. Aus Alkohol lange, weifse Nadeln. Schmelzp. 100,5°. Durch Brom entsteht aus dem unverseiften Propenyläther kein Dibromsubstitutions-

[1]) Ber. 29, 682. — [2]) Ber. 28, 2714.

product, sondern unter Bromwasserstoffentwicklung ein gebromtes Keton, das auch direct aus dem Keton und Brom erhalten werden konnte und sich mit dem aus dem Monobromanetholdibromid durch Oxydation erhaltenen identisch erwies. Gebromtes Keton aus Petroläther Blättchen, aus Alkohol lange Nadeln. Schmelzp. 99°. Formel: $C_6H_3Br(OCH_3).CO.CHBr.CH_3$ (analysirt). Aus dem Propenyläther bezw. dem daraus entstandenen Keton und 2 Mol. Brom entsteht ein dreifach gebromtes Keton. Weifse Nadeln. Schmelzp. 103,5° (analysirt). Natriumäthylat reagirt mit Anetholdibromid in derselben Weise wie mit Monobromanetholdibromid. Reactionsproduct farbloses, auch bei gewöhnlichem Luftdruck bei 258 bis 260° unzersetzt siedendes Oel von der Zusammensetzung $C_6H_4(OCH_3).C(OC_2H_5)=CHCH_3$ (analysirt). Auch dieser Körper wird durch Säuren unter Alkoholabspaltung verseift und das resultirende Keton, bei 14 mm Druck bei 145 bis 147° destillirend, erstarrte sehr bald. Die Analyse ergab die Formel $C_6H_4(OCH_3)CO.CH_2.CH_3$. Schmelzp. 25,5°. Mit Brom entsteht daraus gebromtes Keton, $C_6H_4(OCH_3)CO.CHBrCH_3$ (analysirt). Derbe, weifse Krystalle. Schmelzpunkt 68,5°. Identisch mit dem von v. Günthert[1]) durch directe Oxydation des Anetholdibromids erhaltenen. Erhitzt man Anetholdibromid oder Monobromanetholdibromid mit nur 1 Atom Natrium in alkoholischer Lösung, so erhält man aus jedem ein bromhaltiges Zwischenproduct, von welchen sich aber nur das aus ersterem entstandene unzersetzt im Vacuum destilliren liefs. Mehrmals bei 14 mm Druck fractionirt, geht Hauptmenge bei 165 bis 170° über. Formel: $C_6H_4(OCH_3)CH(OC_2H_5)CHBrCH_3$ (analysirt). Wird dieser Körper auf 220° erhitzt, so spaltet er Aethylalkohol und Aethylbromid ab und es entsteht einerseits eine β-Brompropenylverbindung, $C_6H_4(OCH_3)CH{=}CBrCH_3$, und andererseits das bromfreie Keton, $C_6H_4(OCH_3)COCH_2CH_3$. *Stl.*

Carl Hell und Carl Gaab. Ueber Derivate des Isoanethols[2]). — Das bei der Behandlung mit Chromsäure und Eisessig aus dem Monobromanetholdibromid entstehende Keton, $C_6H_3Br(OCH_3)CO.CHBr.CH_3$ oder $C_6H_3Br(OCH_3)CHBr.CO.CH_3$, ergab bei der Oxydation, wie der eine Verfasser in Gemeinschaft mit Gärttner[3]) feststellte, neben m-Monobromanissäure auch noch eine Ketonsäure (analysirt). Letztere konnte später, als reineres, aus Sternanisöl gewonnenes Anethol zur Anwendung gelangte, nicht mehr

---

[1]) J. pr. Chem. [2] 52, 193. — [2]) Ber. 29, 344. — [3]) J. pr. Chem. [2] 51, 431.

erhalten werden. Verfasser schlossen daraus, dafs jenes Anethol eine Beimengung enthielt, vielleicht Isoanethol, das zur Bildung der Ketonsäure Anlafs gab. Da durch Grimaux[1]) festgestellt wurde, dafs im Esdragonöl Isoanethol enthalten sei, benützten Verfasser den bei 208 bis 214° übergehenden Hauptbestandtheil des Oeles, der sich im Wesentlichen als Isoanethol erwies, zu analogen Untersuchungen der Bromderivate, um allenfalls Aufschlufs über die Bildung der obengenannten Ketonsäure zu erhalten. Monobromisoanetholdibromid. Zu 50 g Isoanethol, in der doppelten Menge wasser- und alkoholfreiem Aether gelöst, wurden 32,5 ccm Brom tropfenweise zugefügt und die nach dem Verdunsten des Aethers bleibende, zähe und durch Bromwasserstoff rauchende Masse so lange mit Wasser gewaschen, bis dieses nicht mehr gelb gefärbt wurde. Durch Pressen zwischen Filtrirpapier, wiederholtes Anreiben mit kaltem Alkohol, häufiges Umkrystallisiren aus Petroläther und Wiederabpressen etc. wurden derbe, weifse Krystalle vom Schmelzp. 62,4° erhalten, während der Schmelzpunkt des Monobromanetholdibromids bei 108 bezw. 112,5° liegt. Versuche, das Isoanetholdibromid, $C_6H_4(OCH_3).CH_2.CHBr.CH_2Br$, das Dibromisoanetholdibromid, $C_6H_2Br_2(OCH_3)CH_2.CHBr.CH_2Br$, und aus letzterem ein Keton durch Chromsäure zu erhalten, schlugen fehl, da die beiden ersten nicht zur Krystallisation gebracht werden konnten. Keton aus Monobromisoanetholdibromid: Zu 40 g der in Eisessig gelösten Substanz wurden 21,6 g Chromsäure in Eisessig zugegeben und die Reaction auf dem Wasserbade zu Ende geführt. Hierauf wird in die sechs- bis achtfache Menge Wasser gegossen und die sich abscheidende, zähe Masse wiederholt mit Wasser gewaschen und schliefslich mehrmals aus Alkohol krystallisirt. Weifse, schuppenartige Blättchen. Schmelzp. 103,5° (analysirt). Bei der Oxydation des Monobromanetholdibromids mittelst Chromsäure entsteht unter Bromentwicklung ein nur 2 Atome Brom enthaltendes Keton, während das Monobromisoanetholdibromid bei gleichen Bedingungen ohne Bromentwicklung ein 3 Atome Brom enthaltendes Keton liefert. Da angenommen werden mufs, dafs die Oxydation in beiden Fällen an derselben Stelle stattfindet, so schliefsen die Verfasser hieraus, dafs bei der Oxydation stets die dem aromatischen Kern benachbarte Gruppe zu Carbonyl oxydirt wird, und schreiben dem entsprechend den Ketonen die Formeln $C_6H_3Br(OCH_3)CO.CHBr.CH_2Br$ und $C_6H_3Br(OCH_3)CO.CHBr.CH_3$ zu. Bei der Oxy-

[1]) Compt. rend. 117, 1089.

dation des Ketons des Monobromisoanetholdibromids mit Kaliumpermanganat, die bei Anwendung von 5 g Substanz acht Tage Zeit beanspruchte, konnte nur die bei 213 bis 214° schmelzende, in feinen Nädelchen krystallisirende Bromanissäure (analysirt) erhalten werden. Essigsäure konnte trotz genauer Untersuchungen nicht nachgewiesen werden, was wiederum für die oben angegebene Constitution des Ketons spricht. Ebensowenig konnte aber auch die Bildung einer Ketonsäure nachgewiesen werden, woraus hervorgeht, dafs die von Gärttner erhaltene Ketonsäure anderen Ursprung haben mufste, als den des Isoanethols. Verfasser versuchten ferner durch Zinkstaub, Ammoniak, Acetate etc. dem Keton die seitenständigen Bromatome zu entziehen. Die betreffenden Versuche sind noch nicht abgeschlossen. Bei der Einwirkung von Ammoniak auf das Keton im Rohre bei 110° wurden aus Alkohol bräunlichgelbe Kryställchen erhalten, deren Brom- und Stickstoffgehalt der Formel $[C_6H_3Br(OCH_3)CO.CHNH_2.CH_2]_2$ $.NH$ entsprach. Kaliumacetat entzog ebenfalls Brom, aber das Reactionsproduct konnte nicht zum Krystallisiren gebracht werden und die Analyse lieferte schlechte Resultate. Die Einwirkung von Natriumäthylat auf das gebromte Keton gab fast ausschliefslich einen bromhaltigen Körper von der Zusammensetzung der Bromanissäure. *Stl.*

H. Perrier. Combinaisons du chlorure d'aluminium anhydre avec les phénols et leur dérivés [1]. — Körper mit einer Hydroxylgruppe, wie Phenole, Alkohole, Säuren liefern mit trockenem Aluminiumchlorid unter Salzsäureaustritt Reactionsproducte der Formel $(R-O)_2Al_2Cl_4$. Alle diese Körper zersetzen sich in Wasser oder schon an feuchter Luft und ebenso etwas oberhalb ihres Schmelzpunktes. Sie lösen sich leicht in Schwefelkohlenstoff, absolutem Alkohol, Benzol und Chloroform, nicht in Ligroïn und Tetrachlorkohlenstoff. Die Reaction tritt meist schon in der Kälte ein, man mufs zur Vervollständigung etwas erwärmen. Man operirt in Schwefelkohlenstofflösung. Phenol liefert weifse Krystalle vom Schmelzp. 181 bis 183°; o-Nitrophenol ein rothes Product, bei 160 bis 165° schmelzend; p-Nitrophenol einen gelben Körper vom Schmelzp. 99 bis 100°. Die Verbindung mit o-Chlorphenol schmilzt bei 207 bis 210°, die des p-Chlorphenol bei 185 bis 187°. Thymol liefert einen entsprechenden Körper, der sich am Licht röthet und bei 142 bis 145° schmilzt. In derselben Weise reagiren α- und β-Naphtol, Phenolalkohol, Methyl- und Phenylsalicylat. *Ldt.*

[1]) Compt. rend. **122**, 195—198.

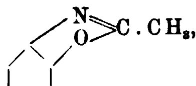
L. Paul. Ueber die technische Verwendung von o- und p-Nitrophenol[1]). — Verfasser bespricht an der Hand gröfserer Versuche die Darstellung zunächst von *o-Nitrophenol* und seiner Derivate und giebt die Ausbeuten und Versuchsbedingungen bei der technischen Darstellung von o-Nitranisol, Dianisidin, p-Phenolsulfosäure und der daraus erhaltenen o-Nitrophenol-p-sulfosäure, sowie deren Methyl- und Aethyläther, Anisidin- und Phenitidinsulfosäuren, Aeth-(Meth-)oxyazodisulfosäure, Dianisidin- und Phenitidin-m-disulfosäuren, endlich die Reduction zu o-Amidophenol. Von dem mit dem o-Nitrophenol zusammen erhaltenen p-Nitrophenol werden die Isolirungsmethoden, die Reduction zu p-Amidophenol, die Umwandlung in Phenacetine mittelst *p-Nitrophenetol* beschrieben. *Mr.*

F. Ullmann. Ueber o-Halogennitrobenzole und o-Aminophenyläther[2]). — Verfasser stellt die o-Halogennitrobenzole nach dem Gattermann'schen Verfahren aus o-Nitranilin dar, indem er statt der Gattermann'schen Kupferpaste auf mechanischem Wege hergestelltes fein vertheiltes Kupfer verwendet (das o-Nitrojodbenzol schmilzt bei 49,5° und siedet bei 729 mm Druck bei 288 bis 289°). Der bereits von Häufsermann und Teichmann[3]) durch Einwirkung von o-Nitrochlorbenzol auf Kaliumphenolat erhaltene o-Nitrophenyläther wird besser aus Nitrobrombenzol gewonnen. Die bisher nicht gelungene Ueberführung desselben in o-Aminophenyläther vollzieht sich leicht nach folgender Methode. 10 g o-Nitrophenyläther werden in 40 ccm Alkohol gelöst und zu einer warmen Lösung von 31 g Zinnsalz in 100 ccm concentrirter Salzsäure langsam hiuzugefügt. Man kocht kurze Zeit am Rückflufskühler und vertreibt dann den Alkohol durch Abdampfen. Beim Erkalten krystallisirt das Zinndoppelsalz in Nadeln aus. Der o-Aminophenyläther schmilzt bei 42,5 bis 43°, siedet bei 307 bis 308° (728 mm Barometerstand). Das Chlorhydrat schmilzt bei 151,5°. *Th.*

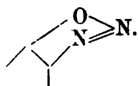
Raphael Meldola, George Harold, Woolcott und Edward Wray. Contributions to the Chemistry of Phenol Derivatives[4]). — 4-Chlor-3-nitrophenol wurde durch Diazotiren des Nitroaminophenols (Schmelzp. 149 bis 150°) und Kochen mit Kupferchlorür dargestellt, weifse Nadeln vom Schmelzp. 126 bis 127°. Die entsprechende Amidobase konnte nicht erhalten werden, wohl aber ihr Monoacetylderivat vom Schmelzp. 191

[1]) Zeitschr. angew. Chem. 1896, S. 587—595. — [2]) Ber. 29, 1878—1881. — [3]) Ber. 27, 1448. — [4]) Chem. Soc. J. 69, 1321—1334.

bis 192°. Die Benzoyl- und Acetylderivate des Nitrokörpers bilden weifse Nadeln vom Schmelzp. 96 bis 97°, resp. 83 bis 85°. Das Monoacetylderivat des o-Aminophenols bildet silberglänzende Blättchen vom Schmelzp. 202 bis 203°. Sein Diacetylderivat erhält man als weifse Prismen vom Schmelzp. 123 bis 124°. Bei der Acetylirung tritt anfangs Violettfärbung ein, die bald verschwindet; auch ein Hydrat mit $1^1/_2$ Mol. Wasser vom Schmelzp. 76 bis 77° konnte erhalten werden. Von Azoderivaten wurde das Kuppelungsproduct mit m-Nitrodiazobenzol dargestellt, gelbe Schuppen vom Schmelzp. 251 bis 252°. Als Phenol löst es sich in Alkalien und bildet ein tief roth gefärbtes Natriumsalz. Die Acetylgruppen lassen sich sehr schwer entfernen. Der erhaltene Azokörper hat den Schmelzp. 170° und löst sich in Alkali mit gelber Farbe. Ein Nitroderivat des Diacetyl-o-aminophenols wird mit kalter concentrirter Salpetersäure erhalten. Weifse Nadeln vom Schmelzp. 187°. Die Acetylgruppen entfernen sich leicht mittelst Alkali und man gelangt zum Nitro-o-aminophenol; orangegelbe Nadeln vom Schmelzp. 201 bis 202°. Das Product hat die Nitrogruppe in para-Stellung zum Hydroxyl. Bei stärkerer Nitrirung erhält man das Dinitroderivat mit 4,5-Stellung der Nitrogruppen. Schmelzp. 147°. Mittelst der Sandmeyer'schen Reaction wird das Mononitroproduct in das 2-Chlor-5-nitrophenol übergeführt, weifse Nadeln vom Schmelzp. 118 bis 119°. Sein Benzoylderivat schmilzt bei 127 bis 128°. Bromirt man Phenol in Eisessig und nitrirt dann das entstandene Gemisch von o- und p-Derivat, so erhält man vorzugsweise das 2-Brom-4,6-dinitrophenol, das sich mittelst seines unlöslichen Ammoniumsalzes von den begleitenden Körpern trennen läfst. Durch Erhitzen mit Schwefelammonium wird eine Nitrogruppe zur Amidogruppe reducirt. Weifse, beim Trocknen braun werdende Nadeln vom Schmelzp. 162 bis 163°, die sich in Säuren und Alkalien lösen und Färbekraft besitzen. Das Acetylderivat schmilzt bei 194°, sein Anhydrid:



bei 146 bis 147°. Der Methyläther, also Brom-nitro-o-anisidin, aus dem Acetylderivat mit Kali und Jodmethyl erhalten, bildet gelbe Nadeln vom Schmelzp. 120 bis 121°. Das Bromdinitrophenol konnte auf diesem Wege nicht methylirt werden. Ein Diazoxyd wird mittelst Natriumnitrit erhalten,



Es schmilzt bei 152 bis 153°, ist gegen kochendes Wasser und Kupferbromid beständig, durch Licht wird es zersetzt. Das 2-Chlor-4-Nitrophenol wird nach Sandmeyer leicht aus dem Nitroaminophenol dargestellt. Sein Benzoylderivat schmilzt bei 135°, sein Acetylderivat bei 63°. Letzteres geht mittelst kalter concentrirter Salpetersäure in das 2-Chlor-4,6-dinitrophenol über. 4-Brom-2-nitroanisol, entsteht durch Methylirung von Brom-o-nitrophenol. Sein Anisidin erhält man am besten mittelst Zinn und Salzsäure neben einem Benzidinderivat, das sich bei 135° zersetzt. Vom Anisol konnte man zum Guajacol nicht gelangen. Das 4-Nitro-2-anisidin, durch Reduction des Dinitroanisol mit Schwefelammonium erhalten, bildet gelbe Nadeln vom Schmelzpunkt 118°. Sein Acetylderivat schmilzt bei 174 bis 175°. Das 5-Nitro-2-anisidin wird erhalten durch Kochen seines Acetylderivats mit Natronlauge als gelbe Nadeln vom Schmelzp. 139 bis 140°. Nitroamidoguajacol wurde durch Reduction des Dinitrokörpers dargestellt. Braune Nadeln vom Schmelzp. 182°. Sein Acetylderivat ist weiſs, färbt sich bei 170 bis 180° und schmilzt bei 224 bis 226° unter Zersetzung. Das Diacetylderivat zersetzt sich bei 204°. Das Diazoxyd bildet gelbe Nadeln, die bei 169 bis 170° explodiren. Die Aminogruppe ist demnach in o-Stellung. Der Körper ist demnach wohl 4-Nitro-6:1-diazoxy-2-anisol. m-Nitrodiazobenzolchlorid liefert mit Guajacol einen braunen Azokörper vom Schmelzpunkt 135 bis 136°, die Azogruppe sitzt wahrscheinlich in o-Stellung zum Hydroxyl. Brenzcatechin liefert ein Dinitroproduct, das eine Nitrogruppe in o-Stellung haben muſs, da es ein Aminonitroproduct liefert, das sich in Diazoxyd überführen läſst. Während ersteres bei 220 bis 221° schmilzt, explodirt letzteres bei 159 bis 160°. *Ldt.*

R. Nietzki und Heinrich Bothof. Ueber Amidodiphenylsulfide[1]). — Bei Einwirkung von Schwefelnatrium auf p-Nitrochlorbenzol entsteht ein Dinitrodiphenylsulfid[2]), welches bei der Reduction in das bekannte Thioanilin von Merz und Weith übergeht. Durch diese Thatsache ist die letztere Base als Diparaverbindung erkannt. Bei den Versuchen, weitere Isomere nach analogem Verfahren zu erhalten, gelangte man nur bei dem o-Nitrochlorbenzol zum Ziele. Es werden 2 Mol. des letzteren

[1]) Ber. 29, 2774—2775. — [2]) Ber. 27, 3261.

Körpers in Alkohol gelöst und allmählich die wässrige Lösung von 1 Mol. Schwefelnatrium zugetropft. Man erhitzt alsdann bis zum Auftreten kleiner Krystalle an den Gefäſswänden, treibt Alkohol und unverändertes Nitrochlorbenzol mit Wasserdämpfen über. Der Rückstand wird in einem Gemisch von Essigäther und Alkohol heiſs gelöst und Wasser bis zum Eintreten einer leichten Trübung zugesetzt. Man erhält goldglänzende Blättchen vom Schmelzp. 122 bis 123°, welche theilweise unzersetzt sublimiren. Dieser Körper ist das vermuthete *Diorthodinitrodiphenylsulfid*, $C_{12}H_8N_2O_4S$. Die Reduction desselben wird in essigsaurer Lösung mit Zinkstaub ausgeführt. Das erhaltene *o-Thioanilin* krystallisirt in farblosen Nädelchen vom Schmelzp. 85 bis 86°. Es bildet ein bei 160° schmelzendes Diacetyl- und ein bei 162 bis 163° schmelzendes Dibenzoylderivat. Das von K. A. Hoffmann [1]) durch Schmelzen eines Gemenges von Anilin, salzsaurem Anilin und Schwefel bereitete Thioanilin vom Schmelzp. 85,5°, welches derselbe als Paraverbindung bezeichnet, ist jedenfalls von diesem o-Thioanilin verschieden, wie die abweichenden Schmelzpunkte des Acetyl- und Benzoylderivates beweisen. *Hr.*

C. Häuſsermann und H. Teichmann. Ueber einige Abkömmlinge des Phenyläthers [2]). — p-Nitrophenyläther entsteht durch Erhitzen von p-Chlornitrobenzol, Phenol und Phenolkalium auf 150°. Tafeln vom Schmelzp. 61° und Siedep. 320°. Sein Diazokörper entsteht durch Kochen mit alkoholischem Kali und Zinkstaub und Oxydation des gebildeten Hydrazokörpers mit Luft. Gelbe Schuppen vom Schmelzp. 149,5 bis 150°, die sich in concentrirter Schwefelsäure mit roter Farbe lösen. Der Amidoäther entsteht durch Reduction des Nitrokörpers mit Zinn und Salzsäure. Nadeln vom Schmelzp. 84°. Das Chlorhydrat bildet Nadeln, das Sulfat Blättchen; die Acetylverbindung schmilzt bei 127°. Die o-Derivate bilden sich in analoger Weise aus o-Chlornitrobenzol etc., jedoch nicht ganz so glatt. Nitroäther ist ein gelbes Oel vom Siedep. 205° bei 45 mm. Der Azokörper bildet rothe Nadeln vom Schmelzp. 168 bis 169°. Die Lösung in Schwefelsäure ist gelbroth. Das Amidoproduct lieſs sich nicht gewinnen. Der p-Dinitrophenyläther entsteht beim Erhitzen von p-Nitrophenolkalium und p-Chlornitrobenzol auf 225 bis 235°. Gelbliche Krystalle vom Schmelzp. 142,5 bis 143°. Die Angaben über Schmelzpunkt und Löslichkeitsverhältnisse stimmen mit denjenigen Hoffmeister's [3]) nicht ganz

[1]) Ber. 27, 2810. — [2]) Ber. 29, 1446—1450. — [3]) Ann. Chem. 159, 207.

überein. Trotzdem dürfte es derselbe Körper sein. Das Diaminoproduct schmilzt bei 186 bis 187°. Das Chlorhydrat enthält 1 Mol. Krystallwasser, die Tetrazobase bildet eine Reihe Azofarbstoffe. Ein isomerer Dinitrophenyläther aus dem o-Nitrophenolkalium und p-Chlornitrobenzol schmilzt bei 103,5°. *Ldt.*

C. Häufsermann und Eugen Bauer. Ueber einige Abkömmlinge des Phenyläthers [1]). — Der 2,4-Diamidophenyläther wird aus dem Dinitroäther durch Reduction mit Zinn und Salzsäure in alkoholischer Lösung erhalten. Schmelzp. 78 bis 80°. Der Di-o-dinitroäther aus den beiden o-Componenten bildet Nadeln vom Schmelzp. 114,5°. Die p-Nitrophenyläther-p-oxybenzoësäure entsteht aus dem Dikalium-p-oxybenzoat und p-Chlornitrobenzol bei 235°. Die Säure schmilzt bei 236 bis 237°. Der Methylester bildet Nadeln vom Schmelzp. 108 bis 109°. Die entsprechende Aminosäure schmilzt bei 193 bis 194°, sie bildet Salze mit Basen oder Säuren, z. B. ein Baryumsalz, ein Chlorhydrat, Sulfat etc. Der p-Oxyphenyläther entsteht aus dem Aminoäther durch Kochen mit Nitrit, er bildet Nadeln vom Schmelzp. 84 bis 85°. *Ldt.*

Léon Lefèvre. Sur quelques réactions du m-Diméthylaminophénol [2]). — Verfasser berichtigt die Angaben von Rothenburg's [3]) über die Condensationsproducte des m-Dimethylaminophenol. 1. Reines Resorcin allein bei 100° liefert, im Gegensatz zu den Angaben von Rothenburg's, keinen fluorescirenden Körper, es gehört dazu höhere Temperatur und ein Condensationsmittel. 2. Dagegen liefert m-Dimethylaminophenol allein oder mit Chlorzink schwach färbende Condensationsproducte, die in Lösung den Rhodaminen sehr gleichen und deren Unterschied zu diesen erst durch Ausfärbung hervortritt. Eine Reaction zu Positionsermittelungen liefse sich also darauf nicht begründen. 3. Zur Darstellung von Phtaleïnen sind zwei basische Orthosäuren unbedingt nöthig. Die mit Brenzcatechin, Hydrochinon, Salicylsäure entstehenden Condensationsproducte bilden wohl stark gefärbte Lösungen, die Ausfärbungen aber zeigen, dafs es keine Rhodamine sind. Die Condensationsproducte mit Fettsäuren, wie Citronensäure, Weinsäure etc. sind Farbstoffe, deren Natur noch unbestimmt ist. Benzoësäure liefert einen Farbstoff, der kein Phtaleïn ist, sondern sich den Rosaminen nähert. *Ldt.*

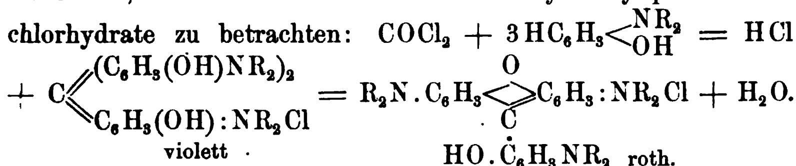
F. v. Meyenburg. Ueber die Einwirkung von Chlorkohlen-

[1]) Ber. 29, 2083—2085. — [2]) Bull. soc. chim. 15, 900—904. — [3]) J. pr. Chem. 51, 578.

oxyd auf Dimethyl- und Diäthyl-m-aminophenol[1]). — In der Erwartung, zu basischen Xanthonen zu gelangen, wurde Phosgen auf die alkylirten m-Aminophenole zur Einwirkung gebracht. Während sich in alkalischer Lösung glatt die Kohlensäureester bilden, entstehen in neutraler Lösung, selbst bei grofsem Ueberschufs von Phosgen, nur die Chlorameisensäureester. Angewandt wurde eine Normalbenzollösung von Phosgen. Das Dimethylaminophenol, das ebenso wie sein Homologes, am besten durch Destillation im Vacuum gereinigt wird, reagirt sehr kräftig und führt quantitativ zum Tetramethyldiaminophenolkohlensäureester, farblose Nadeln vom Schmelzp. 137 bis 138°; Siedep. 265° bei 15 mm. In den meisten organischen Lösungsmitteln löslich. Wird durch Schwefelsäure, alkoholisches Kali und Ammoniak verseift. Letzteres führt, ebenso wie Anilin im geschlossenen Rohr zu Phenol und Harnstoffen. Concentrirte Salpetersäure nitrirt den Ester heftig schon bei 0°. Seine Umlagerung nach Art der Salicylsäure aus Diphenylcarbonat gelang nicht. Die Salze sind wenig beständig. Das Chlorhydrat bildet Nadeln vom Schmelzp. 205°. Das Bromhydrat ebenso, das Jodhydrat gelbe Nadeln, das Pikrat Blättchen vom Schmelzpunkt 162°. Das Chloroplatinat bildet sich nur mit grofsem Ueberschufs, ist sehr unbeständig und giebt leicht Kohlensäure ab, was aus der Bildung eines unbeständigen Zwölf-Ringes zu erklären ist. Der Chlorameisensäureester konnte wegen seiner Zersetzlichkeit nicht isolirt werden. Das analoge Tetraäthyl-m-diaminophenylcarbonat wird als Prismen vom Schmelzp. 67° und Siedep. 292° bei 5 mm erhalten. Die Reaction ist viel schwerfälliger. Der Ester zeigt in hohem Grade Ueberschmelzung. Wird durch Säuren nur schwer verseift. Unterscheidet sich von dem Methylester hauptsächlich durch sein Verhalten gegen Salpetersäure von *d* 1,5, die ihn bei Zimmertemperatur unverändert löst. Die Salze sind noch unbeständiger als bei seinem Analogon. Das Chlorhydrat, glänzende Blättchen, schmilzt bei 205° unter Zersetzung; das Jodhydrat, gelbe Nadeln bei 201°. Der Chlorameisensäureester wurde als Syrup erhalten, der nur theilweise erstarrt. Die acetylirten Dimethyl- und Diäthylaminophenole, ersteres Blättchen vom Schmelzp. 36,5° und Siedep. 160° bei 5 mm; letzteres flüssig und Siedep. bei 160,5° bei 5 mm, bilden mit Phosgen blaue Farbstoffe. Das Benzoyldimethylaminophenol bildet rhombische Tafeln vom Schmelzp. 94° und Siedep. 250° bei 5 mm und krystallisirt hervorragend

[1]) Ber. **29**, 501—513.

gut, so dafs es als Reagens auf sein Ausgangsproduct angewandt werden kann. Sein Chlorhydrat schmilzt gegen 180°. Das Diäthylderivat krystallisirt dagegen nur schwierig in Blättchen vom Schmelzp. 22,5 bis 23°. Siedep. 236° bei 15 mm. Phosgen setzt sich mit diesen Körpern bei höherer Temperatur hauptsächlich zu violetten und rothen Farbstoffen um, welche durch Soda fractionirt ausgefällt werden und zwar erst die violetten, dann die rothen Farbstoffe, zuletzt die unveränderten Phenole. Die rothen Farbstoffe sind den Pyroninen sehr ähnlich, unterscheiden sich jedoch durch ihr Verhalten gegen starke Natronlauge, die sie violett färbt, während Pyronin stark gebleicht wird. Die Salzbildung, die auf dem Vorhandensein von Hydroxylgruppen beruht, zeigt sich bei dem Diäthylderivat noch deutlicher. Wahrscheinlich haben sich Triphenylmethanfarbstoffe gebildet. Die violetten, zuerst gebildeten, Farbstoffe sind wahrscheinlich die Hydrate der rothen, bei höherer Temperatur entstehenden, und zwar sind sie als Hexalkyltrioxy-p-rosanilinchlorhydrate zu betrachten:



$$COCl_2 + 3\,HC_6H_3<^{NR_2}_{OH} = HCl + C\begin{matrix}\diagup (C_6H_3(OH)NR_2)_2 \\ \diagdown C_6H_3(OH):NR_2Cl\end{matrix} = R_2N.C_6H_3<^{O}_{C}>C_6H_3:NR_2Cl + H_2O.$$

violett — $HO.C_6H_3NR_2$ roth.

Die Molekulargewichtsberechnung aus dem Platinsalz stimmte mit dieser Auffassung überein. Beim Aethylderivat liefsen sich auch die beiden Farbbasen resp. -säuren nachweisen. Verfasser schlägt für die Farbstoffe die Namen Phosgenpyronine vor. Die aus den Acetylderivaten bei etwa 50 bis 100° entstehenden blauen, beim Auflösen unter Kohlensäureentwicklung in violett umschlagende Farbstoffe sind den oben beschriebenen in jeder Beziehung analog. Die Blaufärbung erklärt sich aus der intermediären Bildung unbeständiger Ketonchloride, welche wahrscheinlich analog dem Tetramethyldiaminobenzophenonchlorid blau gefärbt sind. *Ldt.*

Victor Wirths. Ueber einige Derivate des p-Amidophenols[1]. — A. Einführung von Säureradicalen in die Amidogruppe des p-Amidophenols und seiner Homologen. — Phtalyl-p-Amidophenol, $HO—C_6H_4—N<^{CO}_{CO}>C_6H_4$, entsteht durch Zusammenschmelzen molekularer Mengen von p-Amidophenol und Phtalsäureanhydrid; krystallisirt aus Alkohol und Eisessig in

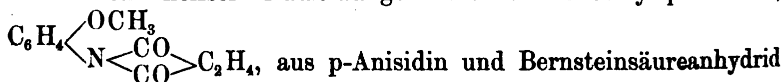
[1]) Arch. Pharm. 234, 621—634.

Nadeln, die bei 287° schmelzen. Wird von kalten Alkalien gelöst, von heifsen verseift. Succinyl-p-Amidophenol, $C_6H_4OHN<{CO \atop CO}>C_2H_4$, entsteht analog aus Bernsteinsäureanhydrid. In Alkohol und Eisessig löslich. Nadeln vom Schmelzp. 270°. Oxalyl-p-Amidophenol, $C_6H_4<{OH \atop N<{CO \atop CO}}$, analog aus Oxamid oder aus wasserfreier Oxalsäure. Geringe Ausbeute; schmilzt noch nicht bei 350° und sublimirt bei weiterem Erhitzen unter theilweiser Zersetzung. Der Körper bildet sich in viel besserer Ausbeute beim Erhitzen von Oxalsäurediäthylester mit p-Amidophenol im geschlossenen Rohr auf 160°. Tartronyl-di-p-Amidophenol,



$$C_6H_4<{OH \atop NH}-(OCCHOH)_2-{HO \atop NH}>C_6H_4,$$

entsteht aus Weinsäurediäthylester und p-Amidophenol im geschlossenen Rohr bei 160°. Röthliche Nadeln aus Alkohol und Eisessig, welche unter Zersetzung bei 282° schmelzen. Indifferent gegen Säuren, löslich in Alkalien ohne Verseifung. Reducirt Silberlösung, wie die anderen Amidophenolderivate. Derivate des p-Anisidin bilden sich auch hier bei Anwendung von Säureestern im geschlossenen Rohr besser als durch die Schmelze mit den Anhydriden. Oxalyl-p-Anisidin und Oxalyl-di-p-Anisidin entstehen gleichzeitig aus Oxalsäureester und p-Anisidin im geschlossenen Rohr bei 160°. Die Trennung beruht auf der Löslichkeit im Wasser. Das Monobromderivat ist in Wasser und Alkohol leicht löslich, krystallisirt in Nadeln, schmilzt bei 115° und ist in der Kälte gegen Alkalien beständig. Das Diderivat ist unlöslich in Wasser, krystallisirt aus Eisessig in Nadeln. Schmelzpunkt 260°. Wird von heifser Natronlauge verseift. Succinyl-p-Anisidin,



$C_6H_4<{OCH_3 \atop N<{CO \atop CO}>C_2H_4}$, aus p-Anisidin und Bernsteinsäureanhydrid durch Schmelzen. Löslich in Wasser und Alkohol, schmilzt bei 162°. In der Kälte beständig gegen Säuren und Alkalien. Tartronyl-di-p-Anisidin, $\left(C_6H_4<{OCH_3 \atop NH}\right)_2 = (OCOHHC)_2$. Im geschlossenen Rohr bei 160° aus Weinsäurediäthylester und p-Anisidin fast quantitativ. Leicht löslich in Alkohol und Eisessig. Schmelzp. 259°. Oxalyl-p-Phenetidin, $C_6H_4<{OC_2H_5 \atop N<{CO \atop CO}}$, aus Oxal-

säureester und p-Phenetidin bei 160° im geschlossenen Rohr; löslich in Wasser, Alkohol und Eisessig, schmilzt bei 110°. Gleichzeitig entsteht hierbei auch das Diderivat in kleinen Mengen. Schmelzp. 262° [1]). Succinyl-p-Phenetidin entsteht neben dem Diderivat aus Bernsteinsäureanhydrid und p-Phenetidin beim Schmelzen. Ersteres ist in Wasser löslich und schmilzt bei 158°, letzteres ist in Wasser unlöslich, in Eisessig löslich und schmilzt bei 258°. Tartronyl-di-p-Phenetidin entsteht genau wie das entsprechende Anisidinderivat im geschlossenen Rohr. Löslich in Alkohol. Schmelzp. 271°. — B. Einführung von Säureradicalen in die OH-Gruppe der substituirten p-Amidophenole. Die substituirten p-Amidophenole werden zu diesem Zwecke mit geringem Ueberschufs von Säurechloriden im Oelbade erhitzt. Die entstandenen Körper sind unlöslich in kalten Alkalien; krystallisiren alle gut aus Eisessig. Succinyl-p-Amidophenolpropionat aus Succinyl-p-Amidophenol und Propionylchlorid. Nadeln. Schmelzp. 178°. Succinyl-p-Amidophenol-benzoat; analog aus Succinyl-p-Amidophenol und Benzoylchlorid. Nadeln, die bei 215° schmelzen. Phtalyl-p-Amidophenol-acetat aus Phtalyl-p-Amidophenol und Acetylchlorid. Schmelzp. 226°. Phtalyl-p-Amidophenol-propionat: analog aus Propionylchlorid. Schmelzp. 158°. Löslich in Alkohol, Eisessig, Benzol. Phtalyl-p-Amidophenol-butyrat entsteht entsprechend aus dem Butyrylchlorid. Schmelzp. 156°. Nadeln. Phtalyl-p-Amidophenol-benzoat, analog aus Benzoylchlorid und dem Phtalyl-p-Amidophenol. Schmelzp. 256°; wenig löslich in Wasser, Alkohol, Benzol. *Ldt.*

A. Piutti. Ueber die Einwirkung der Bernsteinsäure auf das p-Amidophenol und dessen Aether [2]). — Verfasser erhielt *p-Oxyphenylsuccinimid*, $C_2H_4(CO)_2N-C_6H_4-OH$, durch Zusammenschmelzen von p-Amidophenol mit der äquivalenten Menge Bernsteinsäure und Umkrystallisiren der Schmelze aus Essigsäure in glänzenden, farblosen bis aschgrauen, bei 275 bis 276° schmelzenden, in Wasser und Aether unlöslichen, in Alkohol und Essigsäure löslichen Prismen. Durch Erhitzen mit Kalilauge und Zersetzen des gebildeten Kaliumsalzes durch Salzsäure wird es in die in Wasser, Alkohol und Essigsäure lösliche, bei 171 bis 172° schmelzende *p-Oxyphenylsuccinaminsäure*, $HO-C_6H_4-NH-CO-C_2H_4-COOH$, übergeführt. Die Alkalisalze und das Baryumsalz dieser Säure sind in Wasser leicht löslich. Das Kupfersalz ist in Wasser unlöslich. Das Bleisalz und Silbersalz krystallisiren aus

[1]) Vgl. Gazz. chim. ital. 25, II, 527. — [2]) Ber. 29, 84—86.

Wasser, das eine in glänzenden Blättchen, das andere in Prismen. *p-Methoxyphenylsuccinimid*, $C_2H_4(CO)_2$–N–C_6H_4–OCH_3, wurde durch Erhitzen von salzsaurem p-Amidophenmethol (159,5 Thle.) mit Bernsteinsäure (118 Thle.) auf 190° dargestellt. Man erhält es aber auch in nahezu theoretischer Ausbeute beim Erhitzen von Methacetin (165 Thle.) mit Bernsteinsäure (118 Thle.) auf 240°, bis keine Essigsäure mehr entweicht. Es bildet farblose, prismatische, bei 162 bis 163° schmelzende, in Alkohol und Essigsäure in der Hitze leicht lösliche, in Wasser und Aether fast unlösliche Nadeln. Die aus demselben gewonnene *p-Methoxyphenylsuccinaminsäure* stellt farblose, oder schwach gelb gefärbte, in Alkohol und Essigsäure lösliche, bei 156 bis 157° schmelzende Krystalle dar. Das analog dem p-Methoxyphenylsuccinimid durch Zusammenschmelzen entweder von p-Amidophenetolchlorhydrat mit Bernsteinsäure oder von Phenacetin mit Bernsteinsäure, bis im ersteren Falle keine Salzsäure und Wasser, im anderen Falle keine Essigsäure mehr entweicht, dargestellte *p-Aethoxyphenylsuccinimid* (*Pyrantin*), C_2H_4–$(CO)_2$–N–C_6H_4–OC_2H_5, krystallisirt aus siedendem Alkohol in farblosen, prismatischen, in Aether unlöslichen, bei ca. 155° schmelzenden Nadeln. Es löst sich bei 17° in 1317 Thln. und bei 100° in 83,6 Thln. Wasser. Die Reactionen des Pyrantins sind folgende: Beim Erhitzen mit Salzsäure und ebenso beim Schmelzen mit Kaliumbisulfat spaltet es sich in Bernsteinsäure und Phenetidin. Von concentrirter Salpetersäure wird es unter Gelbfärbung und Bildung von Nitroderivaten aufgenommen. Löst man 0,05 g Pyrantin in 2 bis 3 ccm Salzsäure in der Hitze auf und verdünnt dann mit Wasser, so entsteht beim Zusatz eines Tropfens 3 proc. Chromsäurelösung eine rubinrothe Färbung. Beim Schmelzen des Pyrantins mit Aetzkali und Versetzen der wässerigen Lösung der Schmelze mit Calciumhypochlorit entsteht eine mit der Zeit zunehmende Rothfärbung. Chlorwasser und Ammoniak färben eine wässerige Pyrantinlösung strohgelb; setzt man dann ein Chininsalz hinzu, so nimmt die Fluorescenz des letzteren merklich ab und bei erneutem Zusatz der obigen Reagentien tritt eine sehr beständige blaugrüne Färbung auf. Die aus dem p-Aethoxyphenylsuccinimid gewonnene *p-Aethoxyphenylsuccinaminsäure*, C_2H_5O–C_6H_4–NH–CO–C_2H_4–COOH, krystallisirt aus heifsem Wasser in schönen, perlmutterglänzenden, bei 160 bis 161° schmelzenden, in Alkohol und Essigsäure löslichen Blättchen. Mit Chlorwasser färbt sie sich violett, mit Chlorwasser und Ammoniak gelb und verhindert bei Gegenwart von Chininsulfat die Reaction des Thallochinins. Das *Natrium-*

salz der p-Aethoxysuccinaminsäure stellt das *lösliche* Pyrantin dar, es bildet kleine, weifse, in Wasser äufserst leicht lösliche Krystalle. Nach Untersuchungen von De Renzi, Gioffredi und Carrescie in Neapel, sowie auch von De Giovanni und Baldi in Padua sind das *Pyrantin* und namentlich das lösliche Pyrantin gute Antipyretica und Analgetica bei Fieberkranken, wobei sie aber nicht die Nachtheile der anderen Antipyretica zeigen. Man beobachtet nur einen leichten Schweifs während der Defervescenz. Verdauungsstörungen, Schauer bei Wiederkehr des Fiebers, Erschöpfung, erhebliche Veränderungen der Herz- und Lungenthätigkeit haben sich nicht ergeben. Die Dosen, welche zur Herabsetzung der Körpertemperatur dienen, sind 1 bis 3 g pro Tag. Das lösliche Pyrantin kann auch zu hypodermischen Injectionen angewendet werden. Auch in gröfseren Dosen sind die beiden Pyrantine ganz unschädlich. Für die Praxis ist das Fehlen irgendwelcher Wirkung auf das Blut, das Herz oder die Athmung von grofser Wichtigkeit. Das mit concentrirten Lösungen der beiden Pyrantine gemischte Blut zeigt im Gegensatz zum Phenacetin nicht das Absorptionsspectrum des Methämoglobins. Aus Allem ergiebt sich, dafs das Pyrantin in beiden Formen ein wahres, physiologisches Antidotum des Fieberprocesses ist, indem es die organische Oxydation durch eine directe Wirkung auf die Zellen und Gewebe vermindert. *Wt.*

Oscar Unger und K. A. Hofmann. Zur Kenntnifs des Thiodiphenylamins [1]. — Werden in eine Lösung von Thiodiphenylamin in absolutem Aether, welche 3 bis 4 Proc. Salzsäure enthält, unter starker Kühlung die nitrosen Dämpfe, die aus Salpetersäure vom spec. Gewicht 1,3 mit arseniger Säure entwickelt werden, eingeleitet, so entsteht ein brauner Niederschlag, der sich zu einem violettschwarzen Pulver zusammensetzt. Man erhält so 120 bis 125 Proc. des Gewichts des Ausgangsmaterials an einer amorphen Masse, aus welcher niedrig chlorirte Producte mit warmem Alkohol ausgezogen werden können, während *Tetrachlorthiodiphenylamin* zurückbleibt. Derselbe Körper entsteht, wenn Thiodiphenylamin in ätherischer Lösung mit nitrosen Dämpfen behandelt und der entstandene Niederschlag mit alkoholischer Salzsäure erwärmt wird. Das Tetrachlorthiodiphenylamin krystallisirt aus Benzol in feinen, schwach gelblichen Nadeln, die bei 235° schmelzen. Concentrirte Schwefelsäure löst es beim Erwärmen mit tiefvioletter Farbe. Die Lösung zeigt im Spectralapparat ein

[1] Ber. 29, 1362—1368.

scharfes Band mit dem Absorptionsmaximum $\lambda = 596$. In geringer Ausbeute wird das Tetrachlorproduct auch durch directe Chlorirung von Thiodiphenylamin bei 30° in Chloroformlösung erhalten. Das Tetrachlorthiodiphenylamin ist ohne Verlust von Chlor nicht nitrirbar. Bei Einwirkung von Salpetersäure, die mit dem gleichen Gewicht Eisessig verdünnt ist, entsteht eine rothbraune Lösung, aus welcher Wasser einen Körper fällt, der aus Eisessig in hell röthlichen, glänzenden Prismen erhalten wird und angenähert die Zusammensetzung des Sulfoxydes, $C_{12}H_5NSCl_4O$, besitzt. Es kann hieraus geschlossen werden, dafs das Chlor im vorliegenden Körper beide Ortho- und beide Parastellungen besetzt hält. Die in den alkoholischen Auszügen der ursprünglichen Reactionsproducte enthaltenen niedriger chlorirten Körper werden aus der Lösung zweckmäfsig durch viel Wasser ausgefällt und aus wenig Benzol umkrystallisirt. Hierbei erhält man anscheinend homogene, schwach grünliche, silberglänzende Blättchen, welche sich als ein Gemisch von Monochlor- und Dichlorthiodiphenylamin ergaben, wie dies aufser durch Analyse auch durch das Absorptionsspectrum der blaustichig rothen, concentrirten, schwefelsauren Lösung festgestellt wurde. Aus diesem isomorphen Gemisch läfst sich das *Dichlorthiodiphenylamin* durch fortgesetztes Umkrystallisiren aus Benzol und Alkohol isoliren. Hierbei steigt der Schmelzpunkt langsam bis 227°. Das reine Präparat krystallisirt aus Alkohol in feinen, silberglänzenden Blättchen, die sich an der Luft allmählich grün färben. Concentrirte Schwefelsäure löst es mit kirschrother Farbe; diese Lösung zeigt ein breites Band in Grün mit dem Maximum $\lambda = 569$. Eisenchlorid und Silbernitrat färben die verdünnte alkoholische Lösung tief grasgrün. Eine Molekulargewichtsbestimmung aus der Siedepunktserhöhung in Aether ergab 274 statt 268. Dieses Dichlorsubstitutionsproduct giebt beim Nitriren nach der Vorschrift von Bernthsen[1]) ein *Dinitrodichlordiphenylaminsulfoxyd*, $C_{12}H_5N_3O_5SCl_2$, welches aus Salpetersäure in gelben Nadeln auskrystallisirt. In diesem Nitroproduct sind die Nitrogruppen an Stellen getreten, die im Dichlorthiodiphenylamin frei sind. Da der nitrirte Körper bei der Reduction mit Zinnchlorür und Salzsäure unter Entfernung des an Schwefel gebundenen Sauerstoffatoms, sowie der Chloratome Leuko*iso*thionin liefert, mithin wahrscheinlich ein o-p-Dinitroproduct darstellt, so ist auch im Dichlorthiodiphenylamin nur *eine* Parastellung frei, die andere mit Chlor besetzt. Das zweite Chloratom befindet

---

[1]) Ann. Chem. 230, 116.

sich vermuthlich in Orthostellung zur Imidogruppe. Das *Monochlorthiodiphenylamin* konnte nicht in völlig reinem Zustande erhalten werden; es stimmt in seinen Eigenschaften mit dem Dichlorproduct überein. Ueber die Natur der oben erwähnten Niederschläge, welche durch salpetrige Säure, sowohl in der reinen als in der salzsäurehaltigen ätherischen Lösung des Thiodiphenylamins entstehen, werden bestimmte Angaben nicht gemacht. *Hr.*

Farbenfabriken vorm. F. Bayer und Co. in Elberfeld. Verfahren zur Darstellung von Alphoxylessigsäurealphylestern und deren höheren Homologen [1]). — Die Phenoxyl- und Naphtoxylessigsäuren liefern beim Erhitzen mit Phenolen in Gegenwart eines geeigneten Condensationsmittels (Chloride des Phosphors) eine Reihe von aromatischen Estern (*Phenoxylessigsäurephenylester* und dessen Analoge), welche geruch- und fast geschmacklos sind und die durch Alkalien unter Rückbildung von Phenolen gespalten werden. Diese Ester eignen sich als Antiseptica, namentlich zur Darmdesinfection. *Sd.*

E. Merck. Verfahren zur Darstellung von Kohlensäure- und Alkylkohlensäureäthern von p-Oxyphenylurethanen bezw. von acidylirten p-Amidophenolen [2]). — Man erhält die Kohlensäureäther der p-Oxyphenylurethane und acidylirten p-Amidophenole,



$$CO<^{OC_6H_4NHCO_2R}_{OC_6H_4NHCO_2R} \qquad CO<^{OC_6H_4NHCOR}_{OC_6H_4NHCOR}$$

(wobei R ein Alkyl bedeutet), durch Einwirkung von Phosgengas auf die p-Oxyphenylurethane bezw. p-Acidylamidophenole in wässeriger alkalischer Lösung. Arbeitet man in alkoholischer Lösung in Gegenwart von Alkalialkoholat, so entstehen gemischte Kohlensäureäther:



$$CO<^{OR}_{OC_6H_4NHCO_2R} \qquad CO<^{OR}_{OC_6H_4NHCOR}$$

Der *p-Kohlensäurediphenyläthylurethanester* bildet weiſse Blättchen und schmilzt bei 184°; der *p-Kohlensäurediacetanilidester* schmilzt bei 200°, der *p-Kohlensäurephenyläthylurethanäthylester* bei etwa 104 bis 105° und der *p-Kohlensäureacetanilidäthylester* bei etwa 120°. Die gewonnenen Producte sind angenehme antineuralgisch wirkende Antipyretica. *Sd.*

Farbwerk Mühlheim vorm. A. Leonhardt und Co. in Mühlheim a. M. Verfahren zur Darstellung von Nitrosoverbindungen der Metaamidophenole [3]). — Behandelt man Acetyl-m-

[1]) Patentbl. 2, 198; D. R.-P. Nr. 85490 vom 2. März 1895. — [2]) Patentbl. 2, 252; D. R.-P. Nr. 85803 vom 16. März 1894. — [3]) Patentbl. 2, 343; D. R.-P. Nr. 86068 vom 16. März 1894.

amidophenol in stark saurer Lösung mit Nitrit, so scheidet sich unter vorübergehender Bildung eines unbeständigen Nitrosamins ein krystallinischer Niederschlag von *Nitrosoacetyl-m-amidophenol* aus, welches durch Verseifung das *Nitroso-m-amidophenol* selbst liefert. Dieses Verfahren ist von allgemeiner Gültigkeit für m-Amidophenole (m-Amidokresole, 1:2:4 oder 1:4:2 = CH_3 : NH_2 : OH). Diese neuen Nitrosokörper besitzen basische und saure Eigenschaften; sie lösen sich in verdünnter Natronlauge und in verdünnten Mineralsäuren auf. Die Mineralsäuresalze des *Nitrosoamido-o-kresols* dissociiren mit Wasser leicht. Die Nitrosobasen können aus Spiritus gut krystallisirt erhalten werden; ihre Schmelzpunkte liegen hoch und sind wegen gleichzeitiger Zersetzung nicht charakteristisch. In Wasser sind die Nitrosobasen etwas löslich und können durch Kochsalz aus der Lösung abgeschieden werden. *Sd.*

E. Täuber. Verfahren zur Darstellung acidylirter Alkyl- bezw. Halogenalkyläther von solchen Amidophenolen, deren p-Stellung zur Amido- und Hydroxylgruppe besetzt ist [1]. — Amidophenole, deren p-Stellung zur Amido- und Hydroxylgruppe besetzt ist (wie p-Amidophenol, p-Amido-p-oxydiphenyl), werden zuerst acidylirt und dann ätherificirt. Das *Acetyl-p-amido-p-methoxyphenyl* und das *Acetyl-p-amido-p-äthoxydiphenyl* sind in den üblichen Lösungsmitteln schwer lösliche Substanzen, welche bei 193° bezw. 210° schmelzen. *Acetyl-p-amido-p-bromäthyldiphenyl* krystallisirt in feinen, weifsen Kryställchen vom Schmelzp. 202°. *Sd.*

E. Täuber. Verfahren zur Darstellung von p-Aethoxy- und p-Methoxyphenylsuccinimid [2]. — p-Amidophenol wird zunächst succinylirt und dann äthylirt bezw. methylirt [3]. *Sd.*

Carl Boettinger. Ueber einige Abkömmlinge der Glycolsäure [4]. — Durch Vermischen äquimolekularer Mengen von Glycolsäure und o-Anisidin unter Zusatz von etwas Alkohol und Erwärmen auf dem Wasserbade gewinnt Verfasser das *Glycolsäure-o-anisidin*, $C_9H_{13}NO_4$. Dasselbe bildet, aus Alkohol umkrystallisirt, fast farblose, langgestreckte, sechsseitige Tafeln, schmilzt bei 77 bis 78° und besitzt einen stark brennenden Geschmack. Erhitzt man ein Gemisch von 1 Thl. krystallisirter Glycolsäure mit $1^1/_2$ Thln. o-Anisidin im Oelbade auf 150 bis 160°, so erhält man

[1] Patentbl. 2, 288; D. R.-P. Nr. 85988 vom 19. Juni 1894. — [2] Ber. 29, Ref. 933; D. R.-P. Nr. 88919. — [3] Ber. 29, Ref. 395; D. R.-P. Nr. 85988. — [4] Arch. Pharm. 234, 158—160.

glycolsaures Anisidid, $C_9H_{11}NO_3$, das aus Methylalkohol in kleinen silberglänzenden Blättchen vom Schmelzp. 102 bis 103° erhalten wird. *Glycolsaures p-Anisidin* wird analog der o-Verbindung bereitet. Es bildet, aus Alkohol krystallisirt, lange, asbestähnliche Nadeln vom Schmelzp. 85 bis 86°. Das dem Isomeren analog dargestellte *glycolsaure Anisidid* gewinnt man aus Alkohol in langen, weichen Nadeln vom Schmelzp. 97°. *Glycolsaures p-Phenetidin*, $C_{10}H_{15}NO_4$, wird den obigen Salzen analog gewonnen und wird aus Alkohol in massiven, durchscheinenden, verwachsenen Krystallen erhalten, die in kaltem Wasser leicht löslich sind und bei 95 bis 96° schmelzen. Das *glycolsaure p-Phenetidid*, $C_{10}H_{13}NO_3$, krystallisirt aus Alkohol in langen, weifsen, verfilzten Nadeln vom Schmelzp. 159 bis 160°. *Tr.*

Farbwerke vorm. Meister, Lucius und Brüning in Höchst a. M. p-Lactylamidophenoläther[1]). — Durch Erhitzen von p-Amidophenol mit Milchsäure auf 170 bis 180° kann man das *p-Lactylamidophenol* gewinnen, dessen Alkalisalz dann beim Erwärmen mit Alkohol und einer Aethyl- oder Methylhalogenverbindung oder mit Aethyl- oder Methylschwefelsäure das *Lactyl-p-phenetidin* bezw. das *Lactyl-p-anisidin* liefert. *Sd.*

Frédéric Reverdin. Sur quelques dérivés iodés de l'anisol et sur un cas de migration de l'atome d'iode[2]). — o-Jodanisol wurde durch Behandeln der Diazoverbindung des o-Anisidin mit Jodkalium als schweres Oel von der Dichte 1,8 und dem Siedep. 239 bis 240° erhalten, in Wasser unlöslich, in den meisten organischen Lösungsmitteln löslich. Das Paranitroderivat wurde durch Eintragen von Jodanisol in ein kaltes Gemisch von rauchender Salpetersäure und Eisessig oder durch Eintragen der Säure in die kalte essigsaure Lösung des Jodanisol erhalten. Mit Wasser und Sodalösung gewaschen und aus Alkohol umkrystallisirt, bildet die Substanz weifse Nadeln vom Schmelzp. 95 bis 96° und ist mit Wasserdämpfen flüchtig. Durch Reduction mit Zinnchlorür erhält man das entsprechende Anisidinderivat vom Schmelzp. 74 bis 75°. Es liefert mit Eisenchlorid eine violette Färbung und ein Pikrat, das sich bei 207° zersetzt. Sein Thioharnstoffderivat schmilzt bei 194 bis 195° und ist in den meisten Lösungsmitteln unlöslich. Sein Acetylderivat schmilzt bei 152 bis 153° und wird leicht von Salzsäure verseift. Mit Natriumamalgam geht es in p-Anisidin über, besitzt also die

[1]) Ber. 29, Ref. 813; Engl. Pat. Nr. 2427 vom 4. Februar 1895. — [2]) Bull. soc. chim. 15, 638—646.

Constitution $C_6H_3OCH_3 . J . NH_2$ (1, 2, 4). Seine Diazoverbindung liefert mit Jodkalium das Dijodanisol, Prismen vom Schmelzp. 68 bis 69°. Das aus dem p-Anisidin analog dargestellte p-Jodanisol, fettige Blättchen, schmilzt bei 51 bis 52° und siedet bei 237°. Beim Nitriren dieses Körpers erhält man an Stelle der beiden Nitrokörper $C_6H_3OCH_3J . NO_2$ (1, 4, 5) und (1, 4, 6) einen Körper vom Schmelzp. 73° (I) und einen solchen vom Schmelzp. 95 bis 96°, der identisch ist mit dem aus dem o-Jodanisol erhaltenen Nitroproduct, wie durch die vollkommene chemische und physikalische Uebereinstimmung beider Körper zweifellos festgestellt wurde. Dieser bildete die Hauptmenge. Die Entstehung dieses Körpers ist nur durch die Wanderung des Jodanisols von der Position 4 nach Position 2 möglich. Der Körper (I) ist wahrscheinlich p-Jod-o-nitranisol. Seine Constitution konnte jedoch nicht festgestellt werden. Sein Amidoderivat liefert beim Diazotiren und Behandeln mit Jodkalium das schon beim o-Jodanisol erhaltene Dijodanisol (1, 2, 4), so dafs also eine 1, 2, 4-Stellung des p-Jod-nitroanisol wahrscheinlich ist. Ein bei der Nitrirung des p-Jodanisol entstandener dritter Körper hat den Schmelzp. 87°; seine Constitution ist noch nicht aufgeklärt. In physiologischer Hinsicht haben diese Körper theils antiseptische, theils schwach anregende Eigenschaften. *Ldt.*

Frédéric Reverdin. Sur la migration de l'atome d'iode dans les dérivés de l'anisol et du phénétol [1]). — In weiterem Verfolg seiner Untersuchung hat Verfasser das p-Jod-m-nitranisol, 1, 3, 4, das Isomere des beim Nitriren von p-Jodanisol erhaltenen Körpers mit 1, 2, 4-Stellung als rothe Nadeln vom Schmelzp. 62° erhalten durch Zersetzen des Diazoderivates des m-Nitro-p-anisidin mit Jodkalium. Letzteres wurde aus dem p-Acetanisidin durch Kochen mit verdünnter Salpetersäure und Verseifen des entstandenen Nitroproductes mit alkoholischem Kali dargestellt. Die Stellung 1, 3, 4 des Nitrokörpers, der gelbe Nadeln vom Schmelzp. 117° bildet, wurde durch Ueberführen des Diazoderivats der Base in m-Nitranisol bewiesen. Das p-Jodphenetol bildet ein gleiches Beispiel für die Wanderung des Jodatom wie das Anisol. Die entsprechenden Derivate wurden in analoger Weise erhalten, wie beim Anisol. Das o-Jodphenetol ist ein schweres, in allen organischen Lösungsmitteln lösliches, in Wasser unlösliches Oel vom Siedep. 245°. Sein Nitroderivat (1, 2, 4) bildet gelbe Nadeln vom Schmelzp. 96°, auch in den meisten

---

[1]) Arch. ph. nat. [4] 2, 557—564.

organischen Lösungsmitteln löslich. Das Chlorhydrat des entsprechenden Amidokörpers giebt mit Eisenchlorid eine violette Färbung. Das Pikrat bildet gelbe Nadeln, die sich bei 180° zersetzen. Sein Acetylderivat bildet Tafeln vom Schmelzp. 146°. p-Jodphenetol bildet weifse Krystalle vom Schmelzp. 29° und dem Siedep. 249 bis 250°. Sein Nitroderivat ist identisch mit demjenigen des o-Jodphenetol; also auch hier die Wanderung des Jodatoms. Durch Zersetzen des Diazoproductes des o-Jod-p-phenetidin mit Jodkalium wurde das Dijodphenetol (1, 2, 4) erhalten, das aus Benzol in grofsen Prismen vom Schmelzp. 51° auskrystallisirt. Das schon von Haehle beschriebene p-Jod-m-nitrophenetol (1, 3, 4) vom Schmelzp. 63,5° wurde aus dem Diazoderivat des Nitrophenetidin vom Schmelzp. 113° mit Jodkalium dargestellt. Das Nitrophenetidin hat die Position 1, 3, 4, wie durch seine Ueberführung in m-Nitrophenetol und p-Jod-m-nitrophenetol bewiesen wurde. Die Angabe im „Beilstein" ist daher irrthümlich. Die Brom- und Chlorderivate des Anisol zeigen die Wanderung des Halogenatoms nicht. Die Nitrokörper des o- und p-Bromanisol wurden durch kalte concentrirte Salpetersäure in Essigsäure erhalten, während die Nitrokörper der Chlorderivate mit rauchender Salpetersäure in der Kälte dargestellt wurden. Das Nitroproduct des p-Chloranisol bildet schwach gelbe Blättchen aus Benzol und Nadeln aus Alkohol, Schmelzp. 98,5°. Die anderen Nitrokörper waren in Uebereinstimmung mit den Angaben früherer Autoren. *Ldt.*

W. B. Shober. Die Einwirkung von Schwefelsäure auf Anisol [1]. — Nicht nur rauchende, sondern auch gewöhnliche concentrirte Schwefelsäure führt zum Theil Anisol in *Anisoldisulfosäure* über; die bessere Ausbeute hängt besonders von dem Ueberschufs an Schwefelsäure und der Dauer der Einwirkung ab. Bei einer 91° übersteigenden Temperatur nimmt die Menge ab, und bei 125° wird keine Disulfosäure mehr gebildet. p-Anisolmonosulfosäure wird in steigender Ausbeute erhalten, je mehr der Ueberschufs an H_2SO_4 abnimmt, o-Anisolmonosulfosäure wird dabei stets in sehr geringer Menge erhalten. Das *Anisoldisulfonamid* bildet Blättchen, die in kaltem Wasser wenig, in heifsem Wasser und Alkohol leicht löslich sind und bei 239° schmelzen. Das *Anilid der p-Anisolmonosulfonsäure*, $C_6H_4OCH_3SO_2NHC_6H_5$, bildet bei 109° schmelzende Nadeln, die selbst in heifsem Wasser schwer, in kaltem Alkohol dagegen leicht löslich sind. *Mr.*

[1] Chem. Centr. 68, I, 231; Amer. Chem. Soc. J. 18, 858—864.

F. von Heyden Nachfolger in Radebeul bei Dresden. Verfahren zur Darstellung von Anisidincitronensäure[1]. — Analog den Phenetidincitronensäuren[2] lassen sich auch die *Anisidincitronensäuren*, $CH_3O.C_6H_4NH.CO.C_5H_7O_5$ und $(CH_3OC_6H_4NH)_2(CO)_2C_4H_6O_3$, herstellen. Bei gleichem chemischen und physikalischen Verhalten zeigen die Anisidincitronensäuren gegenüber den Phenetidincitronensäuren eine stärkere analgetische Wirkung. *Sd.*

F. von Heyden Nachfolger in Radebeul bei Dresden. Verfahren zur Herstellung von Mono- und Diphenetidincitronensäure[3]. — Beim Erhitzen von p-Amidophenetol mit Citronensäure (oder deren Chlorid oder Ester) in Gegenwart oder Abwesenheit von wasserentziehenden Mitteln auf 100 bis 200° entstehen je nach den angewendeten Gewichtsverhältnissen unter Wasserabspaltung *Monophenetidincitronensäure*, $C_3H_5O(CO_2H)_2CONHC_6H_4(OC_2H_5)$, oder *Diphenetidincitronensäure*, $C_3H_5O(CO_2H)[CONHC_6H_4(OC_2H_5)]_2$. Die Monophenetidincitronensäure bildet ein weifses, krystallinisches Pulver oder grofse, wasserhelle Krystalle vom Schmelzp. 72°, ist ziemlich leicht löslich in heifsem Wasser, schmeckt und reagirt sauer und löst sich unter Aufbrausen in Sodalösung. Ueber Schwefelsäure oder beim Erwärmen auf 100° geht sie unter Verlust eines Moleküls Wasser in einen bei 129° schmelzenden Körper über. Die Diphenetidincitronensäure ist ein weifses Pulver vom Schmelzp. 179°, schwer löslich in Wasser, leichter in Alkohol und Natronlauge. In Sodalösung löst sie sich, entsprechend der schweren Löslichkeit ihres Natriumsalzes in Sodalösung, erst in der Hitze. Beide Säuren sind Arzneistoffe in Folge ihrer niederschlagenden, antipyretischen und analgetischen Wirkung. *Sd.*

L. O. Urban. Carvacrol and Thymol derivatives[4]. — Urban hat ein Carvacroljodid dargestellt durch Auflösen von Carvacrol und Jodkalium in Natronlauge und Zusatz von chlorhaltiger Sodalösung bis zur vollständigen Fällung. Das Product, aus der ätherischen oder Chloroformlösung mit Alkohol ausgefällt, bildet ein gelbes Pulver, das gegen 200° theerig wird. Derselbe Körper entsteht durch langsamen Zusatz von Jod und Jodkalium zu einer Lösung von Carvacrol in 10proc. Natronlauge. Der Körper hat ähnliche antiseptische Eigenschaften wie Jodoform und riecht fast nicht. Analoge Brom- und Chlorderivate wurden ebenfalls dargestellt. *Ldt.*

---

[1] Ber. 29, Ref. 891; D. R.-P. Nr. 88548. — [2] Ber. 29, Ref. 726; D. R.-P. Nr. 87428. — [3] Daselbst. — [4] Pharm. J. 16, 141 (from Pharm. Rev. 14, 58).

O. Bocchi. Sul monoclorotimol e sul diclorocimene[1]. — Das Monochlorthymol wurde durch directe Einwirkung von Sulfurylchlorid auf Thymol erhalten; rhombische Tafeln vom Schmelzp. 58 bis 60°. Mit Essigsäureanhydrid in geschlossenem Rohr wurde das Acetylderivat erhalten als eine syrupöse Flüssigkeit. Das Benzolderivat wurde in ätherischer Lösung mittelst Benzoylchlorid dargestellt und bildet quadratische Krystalle vom Schmelzp. 71 bis 73°. Mit Phosphorpentachlorid liefert das Chlorthymol ein Dichlorcymol vom Schmelzp. 240 bis 243°, das mit verdünnter Salpetersäure im Rohr erhitzt zur p-Dichlorterephtalsäure vom Schmelzp. 306 bis 306,5° führt. Der Aethyläther schmilzt bei 136°. Das Dichlorcymol hat daher die Constitution $C_6H_2CH_{3\,[1]}C_3H_{7\,[4]}Cl_{2\,[3,6]}$ und demnach das Monochlorthymol die Constitution $C_6H_2CH_{3\,[1]}C_3H_{7\,[4]}OH_{[3]}Cl_{[6]}$. *Ldt.*

Valentiner und Schwarz. Verfahren zur Darstellung von Acetophenonphenetidid[2], $C_2H_5O{-}C_6H_4N{=}C[(CH_3)(C_6H_5)]$. — Dieser Körper wird durch Erhitzen von Acetophenon und p-Phenetidin für sich oder mit Wasser entziehenden Mitteln dargestellt. Das Condensationsproduct bildet schöne citronengelbe Nadeln vom Schmelzp. 88°, welche in heifsem Alkohol, Aether und Eisessig löslich, in Wasser unlöslich sind, und die als antithermisches Mittel Verwendung finden sollen. *Sd.*

Berthold Jeiteles. Ueber die Destillation von o-Kresol mit Bleioxyd[3]. Da Phenol bei der Destillation mit Bleioxyd neben Diphenylenoxyd Xanthon bildet, unterwarf Verfasser das Orthokresol derselben Einwirkung, um zu Homologen zu gelangen. Die Destillation ergab ein rothes Oel, das mit Kalilauge gewaschen und aus Alkohol umkrystallisirt einen gelblichen Körper bildet, der bei 150° zu sublimiren anfing und bei 162 bis 163° schmolz. Die Analyse läfst auf einen xanthonartigen Körper schliefsen, wofür aufser der Schwefelsäurereaction noch die folgenden Versuche sprechen. Dieselben führten jedoch wegen Mangels an Substanz zu keinem positiven Ergebnifs. Die Reduction mit Jodwasserstoff und Phosphor ergab einen weifsen, bei 93° schmelzenden Körper; die Zahlen stimmen auf das Reductionsproduct des Xanthon. Behandeln mit alkoholischem Kali lieferte einen phenolartigen, in Alkali löslichen Körper, der mit Eisenchlorid eine rothe Färbung zeigte, ein davon gebildetes Hydrazon konnte nicht weiter untersucht werden. Die Kalischmelze führte auch zu keinem bestimmten

---

[1]) Gazz. chim. ital. 26, II, 403—406. — [2]) Ber. 29, Ref. 744; D. R.-P. Nr. 87897. — [3]) Monatsh. Chem. 17, 57—67.

Ergebnifs, Phenol konnte in der Schmelze nicht sicher erwiesen werden, dagegen Salicylsäure. Die Frage nach der Constitution des aus o-Kresol entstandenen Körpers bleibt daher offen. *Ldt.*

G. Mazzara und M. Lamberti-Zanarti. Azione del chloruro di solforile sul paracresol[1]). — Sulfurylchlorid wirkt heftig auf p-Kresol in der Kälte ein unter Bildung von o-Chlor-p-kresol, bei Anwendung von je einem Molekül der Componenten. Das Product wird aus dem Gemisch mit Dampf abgetrieben und bildet so ein gelbes Oel, das bei 197 bis 198° unzersetzt siedet. Etwas weniger heftig geht die Reaction in Chloroformlösung vor sich, wobei bis etwa 50° zu erwärmen ist. Die Ausbeute ist bedeutend besser als nach dem Verfahren von Schall und Drude. Einwirkung von zwei Mol. Sulfurylchlorid führt ebenso glatt zum o-Dichlor-p-kresol, das nach dem Abtreiben mit Wasserdampf und Reinigen durch Lösen und Fällen und Umkrystallisiren aus Ligroin farblose Prismen vom Schmelzp. 42° bildet. Es ist identisch mit dem von Claus und Riemann gefundenen o-Dichlor-p-kresol und liefert mit Chromsäure die Dichloroxybenzoësäure. Verfasser behält sich vor, zu untersuchen, inwieweit Sulfurylchlorid als Einführungsmittel von bestimmten Mengen Chlor in den Benzolkern angewandt werden kann. *Ldt.*

Georg M. J. Schrader. Ueber Bromäthylxylenoläther[2]). — Um im Aethylenbromid nur das eine Bromatom durch einen Phenolrest zu ersetzen, wurde as-m-Xylenol mit Natriumäthylat und einem grofsen Ueberschufs von Aethylenbromid auf dem Wasserbade bis zur neutralen Reaction erhitzt. Es bildete sich hierbei kein Aethylendixylenoläther. Das nach dem Abdestilliren des Alkohols zurükbleibende Oel wurde vom Xylenol durch Natronlauge und vom Aethylenbromid durch fractionirte Destillation befreit. Der *Bromäthylxylenoläther*, $(CH_3)_2C_6H_3.O.CH_2.CH_2Br$, geht bei 263 bis 265° unter 770 mm Druck über als eine wasserhelle, ölige Flüssigkeit. Um in diesem Aether das Bromatom durch die Amidogruppe zu ersetzen, wurde ein äquimolekulares Gemisch von Phtalimidkalium und dem Aether eine Stunde lang im Oelbade auf 230 bis 240° erhitzt. Das nach dem Erkalten feste Reactionsgemisch wurde mit Wasser ausgekocht und aus Alkohol umkrystallisirt. Es wurden so lange, weifsgelbe Nadeln von *as-m-Xylenoxäthylphtalimid*, $(CH_3)_2C_6H_3O.CH_2.CH_2.N(CO)_2C_6H_4$, erhalten, die bei 113 bis 114° schmelzen. Durch Einwirkung von concentrirter Salzsäure im geschlossenen Rohr wurde nicht

---

[1]) Gazz. chim. ital. 26, II, 399—403. — [2]) Ber. 29, 2399—2403.

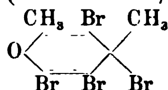
die gewünschte Base erhalten, sondern diese, die wohl in erster Linie sich gebildet hatte, war weiter in Chloräthylamin und Xylenol zersetzt worden. Da sich die Alkylphtalaminsäuren leichter als die Alkylphtalimide durch Säuren zerlegen lassen, so wurde die *Xylenoxäthylphtalaminsäure*, $(CH_3)_2C_6H_3.O.C_2H_4NH.COC_6H_4CO_2H$, aus dem Phtalimid durch Erwärmen mit verdünnter Natronlauge dargestellt. Aus Benzol schiefst diese Säure in weifsen, büschelförmig gruppirten Nadeln an, die bei 130 bis 131° schmelzen. Durch zweistündiges Erhitzen der Phtalaminsäure mit concentrirter Salzsäure am Rückflufskühler erfolgt die Spaltung in Phtalsäure und *Xylenoxäthylamin*, $(CH_3)_2C_6H_3.O.C_2H_4.NH_2$, dessen Hydrochlorid nach Entfernung der Phtalsäure durch Filtration beim Abdampfen als gelbliche, feste Masse zurückblieb. Die freie Base destillirt bei 249 bis 250° unter 763 mm Druck als wasserhelle, stark alkalisch riechende, ölige Flüssigkeit, die an der Luft durch Kohlensäureabsorption allmählich zu einem krystallinischen Brei erstarrt. Zur weiteren Charakterisirung der Base wurden das Pikrat, das Chloroplatinat, die Benzoyl- und Acetylverbindung, sowie das Harnstoffderivat dargestellt. Es wurde noch das Verhalten des Bromäthyl-α-m-xylenoläthers gegenüber verschiedenen Agentien untersucht. Mit Anilin wurde *Xylenoxäthylanilin* erhalten, mit Ammoniak statt der erwarteten secundären Base nur die primäre, das Xylenoxäthylamin. Alkoholisches Kali führt den Aether in *Xylyläthylglycoläther*, $C_8H_9.O.C_2H_4.O.C_2H_5$, über, Natriummethylat verwandelt ihn in *Xylylmethylglycoläther*, Natriumphenolat liefert *Xylylphenylglycoläther*. Bemerkenswerth ist die Einwirkung von Cyankalium, welches den Bromäthylxylenoläther in den *Aethylendixylenoläther*, $C_8H_9.O.C_2H_4.O.C_8H_9$, überführt. Diese Wirkungsweise des Cyankaliums hat Schreiber[1]) bei der ähnlich verlaufenden Reaction zwischen Cyankalium und Bromäthylkresoläther erklärt durch die Annahme, dafs das Cyankalium hier wie ein Alkali verseifend gewirkt hat unter Bildung von Glycolbromhydrin und Xylenolkalium, welches letztere sich alsdann mit einen noch unangegriffenen Molekel Bromäthylxylenol weiter umsetzt. *Hr.*

K. Auwers und G. Freiherr von Campenhausen. Ueber Bromderivate des as. m-Xylenol[2]). — Bei längerer Einwirkung von Brom auf m-Xylenol in essigsaurer Lösung in der Wärme entstehen hauptsächlich zwei alkaliunlösliche Producte, ein tetrabromirtes und ein pentabromirtes, die durch fractionirte Krystallisation aus Ligroin getrennt werden. Das Tribromxylenolbromid

[1]) Ber. 24, 196. — [2]) Ber. 29, 1129—1132.

bildet Nadeln vom Schmelzp. 135 bis 136°. Ein Bromatom ist leicht ersetzbar und z. B. gegen Methylalkohol austauschbar, so dafs das Methoxytribromxylenol vom Schmelzp. 100° entsteht. Das entsprechende Aethoxyderivat schmilzt bei 110 bis 112°. Das Pentabromid schmilzt bei 169 bis 171° und hat zwei bewegliche Bromatome, so dafs es als Tribromxylenoldibromid aufzufassen ist. Es bildet dementsprechend ein Dimethoxy- und ein Diäthoxyderivat; ersteres vom Schmelzp. 93 bis 95°, letzteres vom Schmelzp. 62 bis 64°. *Ldt.*

K. Auwers und E. Ziegler. Ueber Ketobromide aus as. m-Xylenol [1]). — Auf dem gleichen Wege wie beim Pseudocumenol (s. diesen JB., S. 1167) konnte die Constitution des Tetrabromid als



festgestellt werden. Das Pentabromid konnte jedoch nicht zweifellos bestimmt werden; es schmilzt in reinstem Zustande bei 174 bis 177°. Durch Reduction mit Zink und Bromwasserstoff in ätherischer Lösung erhält man Tribromxylenol. Das Tetrabromid liefert mit Aceton gekocht den Tribrom-(2-3-6)-methyl-(5)-p-oxy-(4)-benzylalkohol (1), $C_6(CH_2OH).OH.CH_3.Br_3$, Nadeln vom Schmelzp. 174 bis 176°, in Wasser und Alkalien löslich und durch Säuren wieder ausfällbar. Oxydation mit verdünnter Salpetersäure führt den Alkohol in das Tribromtoluchinon, gelbe, rhombische Krystalle vom Schmelzp. 234 bis 236° über. Mit Methylalkohol im Rohr auf 100° erhitzt, bildet der Alkohol seinen Methyläther, der in Methylalkohollösung in der Kälte durch Zusatz von Bromwasserstoff das Tetrabromid regenerirt. Das Tetrabromid tauscht in Eisessiglösung mit Natriumacetat leicht ein Brom gegen den Essigsäurerest aus unter Bildung des Acetats vom Schmelzp. 153 bis 154°. Durch Sättigen der essigsauren Lösung des Acetats mit Jodwasserstoff entsteht dann das Jodid, Nadeln vom Schmelzp. 134,5 bis 135,5°. Dimethylanilin addirt sich zum Tetrabromid in Benzollösung, Nadeln vom Schmelzp. 225 bis 226°. Die freie Base, $C_6Br_3.CH_3OH.CH:N(CH_3)_2C_6H_5$, erhält man durch Lösen des Bromids in verdünntem Alkali und Ausfällen mit Kohlensäure. Schmelzp. 121 bis 122°. Die Base addirt, wie das entsprechende Cumenolderivat, Jodmethyl zu einem Jodmethylat vom Schmelzp. 154°. Durch Kochen mit verdünnter Lauge entsteht daraus die Base, Blättchen vom Schmelzp. 179°. Mit Chinolin bildet das Tetrabromid ebenfalls ein Additionsproduct, das bei 232°

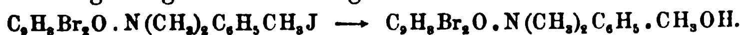
[1]) Ber. 29, 2348—2355.

schmilzt und in den organischen Lösungsmitteln meist unlöslich ist. Aus der alkalischen Lösung fällen Säuren es unverändert aus. Ein Stilbenderivat liefs sich daraus nicht darstellen. Mit Piperidin entsteht das Piperidotribromxylenol, Blättchen vom Schmelzp. 155°. Wird durch Kochen mit verdünnter Natronlauge nicht verändert. Das Pentabromid giebt mit Eisessig und Natriumacetat ein Diacetat vom Schmelzp. 172 bis 173°, das durch Salzsäuregas in essigsaurer Lösung in Dichlorid übergeführt wurde. Reactionen, die die Existenz zweier beweglicher Bromatome beweisen. *Ldt.*

K. Auwers. Ueber Dibrompseudocumenolbromid und analoge Verbindungen [1]. — Zur Entscheidung, ob seine Formel (I) oder die von Zincke (II) vorgeschlagene für das Dibrompseudocumenolbromid, das Einwirkungsproduct von Brom auf Pseudocumenol die richtigere ist, hat Auwers eine Reihe Reactionen des Körpers mit Aminen etc. untersucht:



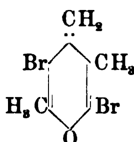
So liefert Ammoniak ein Mono- und ein Trisubstitutionsproduct; ersteres wird durch Eisessig leicht in ein Stilbenderivat übergeführt. Anilin bildet eine secundäre Base, aliphatische Monamine dagegen tertiäre Basen, die sich alle mit kochender Natronlauge in das Stilbenderivat überführen lassen. Secundäre Basen liefern den Stilbenkörper noch leichter. Tertiäre Basen wirken verschieden ein. Dimethylanilin liefert ein Additionsproduct, das schon an kalte Natronlauge ein Bromwasserstoff abgiebt, während das analoge Product aus Diäthylanilin erst beim Kochen mit Natronlauge sich verändert. Chinolin liefert auch ein Additionsproduct, das sich jedoch in den Stilbenkörper und in Chinolin zersetzt. Triäthylamin entzieht direct ein Bromwasserstoff und es entsteht ein dem Stilbenkörper wahrscheinlich isomerer, alkaliunlöslicher Körper vom Schmelzp. 230°. Feuchtes Silberoxyd ersetzt das reactionsfähige Bromatom durch Hydroxyl, der Körper hat den Schmelzp. 240 bis 245° und scheint ein dimolekulares Product zu sein. Die tertiären Anilinderivate liefern mit Halogenalkoholen in Alkali unlösliche Additionsproducte, welche durch Kochen mit Alkalien in die zugehörigen Basen übergehen:



$$C_9H_8Br_2O . N(CH_3)_2C_6H_5CH_3J \longrightarrow C_9H_8Br_2O . N(CH_3)_2C_6H_5 . CH_3OH.$$

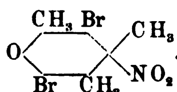
[1] Ber. 29, 1095–1110.

Das Bromatom läfst sich gegen Chlor und Jod austauschen, indem man zuerst das Bromid in das Acetat überführt und letzteres mit dem Halogenwasserstoff behandelt. Während das Bromid den Schmelzp. 125 bis 126° hat, schmilzt die Chlorverbindung bei 109 bis 110°, die Jodverbindung bei 134 bis 136°. Diese Körper sind dem Bromid ganz analog und liefern auch analoge Derivate. Auch die Derivate selbst lassen sich durch Kochen mit Eisessig und nachherigem Behandeln mit dem Halogenwasserstoff in das entsprechende Haloid überführen. Eine Fluorverbindung darzustellen gelang nicht. Alle oben angeführten Versuche sprechen, ohne sie jedoch zu beweisen, für die Formel II. Die von Zincke als intermediär angenommene, ungesättigte Verbindung



konnte trotz aller Mühen nicht isolirt werden, da die Verbindung sofort das Stilbenderivat oder dessen Isomeres bildet: $HOC_6H_4.CH:CH.C_6H_4OH$ oder $O:C_6H_4<{CH_2 \atop CH_2}>C_6H_4:O$. Das Zwischenproduct würde dann die Reactionen alle als Additionen erklären, doch so, dafs sich der Wasserrest an die Methylengruppe, das Wasserstoffatom an den Kern anlagert, woraus dann durch Wanderung des Wasserstoffs in Alkali die lösliche Form ⬡OH entsteht. Alle Fragen sind mit dieser Erklärung jedoch nicht gelöst, so die Thatsache, dafs Eisessig den Oxykörper in das Acetat verwandelt, dafs gerade die Derivate der secundären Basen so wenig beständig sind etc. Analoge Bromverbindungen bilden auch das Xylenol $C_6H_3(CH_3)_2OH(1, 3, 4)$, nur entstehen hier zwei Producte, $C_8H_6Br_4O$, das leicht ein Brom gegen Alkoholrest austauscht und von dem die Methoxyl- und Aethoxylverbindung dargestellt wurde, und ein Pentabromderivat vom Schmelzp. 170°, das leicht zwei Bromatome gegen Alkoholrest austauscht. Durch Reduction gehen beide Körper in Tribromxylenol über. Verfasser hat sodann verschiedene Derivate des Pseudocumenol dargestellt. Das Dipseudocumenol, $(C_9H_{10}O)_2$, entsteht als Oxydationsproduct durch Einwirkung von Chromat, Eisenchlorid, salpetriger Säure, Chlor etc. Der Schmelzpunkt ist 170°. Das durch rauchende Salpetersäure entstehende Pseudodinitroproduct wird durch alkoholisches Ammoniak in sein Isomeres, das echte Dinitroproduct,

verwandelt, es spaltet leicht eine Nitrogruppe ab und liefert ein Mononitroderivat, das die Nitrogruppe in o-Stellung hat, wie aus seiner Ueberführung in eine mit dem durch Reduction des Benzolazopseudocumenol entstehenden Amidopseudocumenol identische Base bewiesen wurde. Die Stellung der zweiten Nitrogruppe konnte dagegen nicht festgestellt werden. Besonders glatt wird das Dinitroproduct durch Schwefelammonium in das Nitroproduct übergeführt. Der Schmelzpunkt des Diderivates ist 81,5°, der des Monoderivates 48°. Das Dibrompseudocumenol liefert ebenfalls ein Mononitroproduct, Tafeln vom Schmelzp. 102 bis 103°. Durch Austausch des Bromatoms in Dibrompseudocumenolbromid gegen die Nitrogruppe mit Silbernitrit gelangt man dagegen zu einem bei 135° schmelzenden Isomeren. Beide Körper werden durch Kochen mit Kalilauge zersetzt, das hoch schmelzende in den bei 230° schmelzenden Stilbenkörper, das andere wird verharzt. Der Körper vom Schmelzp. 135° hat wahrscheinlich die Constitution



Die Behandlung nach der Reimer'schen Methode lieferte Körper der Formeln $C_{10}H_{12}Cl_2O$ und $C_{10}H_{12}Br_2O$. Anilin, Phenylhydrazin, Phenylcyanat wirkt nicht auf sie ein, Salpetersäure ebensowenig. Reductionsproducte konnten nicht isolirt werden. Brom bildete in essigsaurer Lösung ein Di- und ein Triderivat vom Schmelzp. 147°, resp. 203 bis 204°. Constitutionsbestimmungen mufsten jedoch aus Mangel an Material unterbleiben. *Ldt.*

K. Auwers und L. Hof. Ueber Dibrompseudocumenolbromid-, chlorid-, jodid[1]. — Beim Schütteln von Dibrompseudocumenolbromid in Benzol mit Ammoniak entsteht das Trisubstitutionsproduct, $[C_6(CH_3)_2Br_2(OH)CH_2]_3N$, das nach dem Reinigen und Umkrystallisiren aus Xylol Nadeln bildet, die bei 223 bis 224° schmelzen. Wird von Eisessig leicht in das Stilbenderivat vom Schmelzp. 232° verwandelt. Wird durch Wasser und Alkalien nicht zersetzt. Mineralsäuren fällen aus der Lösung die betreffenden Salze. Das Bromhydrat schmilzt bei 236°. Eine Molekulargewichtsbestimmung mit Hülfe des Aethyläthers bestätigte die Formel. Das Monosubstitutionsproduct entsteht durch Einleiten von trockenem Ammoniak in die Benzollösung. Es schmilzt bei 106°. Wird aus der alkalischen Lösung durch Mineralsäuren als Salz gefällt. Das Bromhydrat schmilzt bei 159 bis 161°. Eisessig

[1]) Ber. 29. 1110—1120.

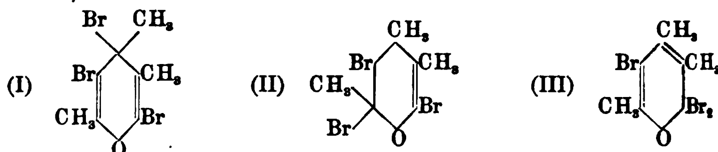
zersetzt den Körper in das Tetramethyltetrabromdioxystilben, $[C_6(CH_3)_2Br_2OHCH]_2$. Aus der essigsauren Lösung des Amins fällt Wasser das Acetat vom Schmelzp. 115°. Methylamin liefert ein tertiäres Amin, das, aus Chloroform umkrystallisirt, rasch erhitzt bei 173° schmilzt. Wird durch Erhitzen auf dem Wasserbade ebensowenig angegriffen wie die vorherigen Producte, mit kochender Natronlauge liefert die Base dagegen das Stilbenderivat. Das Bromhydrat schmilzt bei 195°. Der Carbanilsäureester, durch Erhitzen mit Phenylcyanat in Benzollösung im Rohr bei 110° erhalten, schmilzt bei 202°. Aethylamin liefert eine analoge tertiäre Base vom Schmelzp. 165,5°. Das Diäthylaminderivat schmilzt bei 87°, ist sehr zersetzlich und giebt schon beim Erhitzen auf dem Wasserbade das Stilbenderivat. Trimethylamin liefert kein Einwirkungsproduct. Triäthylamin dagegen liefert ein Isomeres des Stilbenderivates vom Schmelzp. 230°. Soda bewirkt bei längerem innigen Contact ebenfalls die Bildung des Stilbenderivates neben etwas von dem Isomeren. Feuchtes Silberoxyd liefert bei längerer Einwirkung einen Körper, der nach wiederholtem Lösen und Ausfällen in Benzol ein amorphes Pulver bildet, vom Schmelzp. 240 bis 245°. Es ist in organischen Lösungsmitteln löslich, ebenso in Alkali. Nach der Analyse scheint ein Bromatom gegen Hydroxyl ausgetauscht zu sein. Das Stilbenderivat liefert durch Addition von 1 Mol. Brom ein Bromid vom Schmelzp. 139°. Das Dibrompseudocumenoljodid scheidet sich beim Versetzen einer heifsen, essigsauren Lösung des Piperidinderivates mit Jodwasserstoff aus, in der kalten Lösung bildet es sich nicht. Hierbei bildet sich intermediär das Acetat, das als feine Nadeln vom Schmelzp. 113° erhalten wurde. Jodwasserstoff fällt nun aus dessen essigsaurer Lösung das Jodid als Nadeln vom Schmelzp. 134 bis 136°. Mit Methylalkohol bildet sich daraus das Methoxyderivat vom Schmelzp. 91°, das identisch mit dem Methoxyderivat des Tribromids ist. Das Chlorid entsteht analog und bildet Nadeln vom Schmelzp. 109 bis 110°. Die beiden Haloide sind dem Bromid in jeder Beziehung ähnlich. Von den Nebenproducten bei der Darstellung des Tribromids konnte ein Körper von der empirischen Zusammensetzung $C_{11}H_{13}Br_2O$ und dem Schmelzp. 174° erhalten werden. Er ist unlöslich in Alkali und ist durch Kochen mit diesem Reagens nicht zu verändern. Die Ketonnatur konnte nicht nachgewiesen werden. Aufserdem wurde ein Körper vom Schmelzp. 181° erhalten, der dem Tribromid isomer ist und dem weder durch Kochen des Alkali noch durch Anilin Brom entzogen .werden kann. *Ldt.*

K. Auwers und H. A. Senter. Ueber die Umsetzungsproducte des Dibrompseudocumenolbromids mit aromatischen Basen[1]. — β-Naphtylamin liefert mit dem Bromid bei niedriger Temperatur eine secundäre Base, Blättchen vom Schmelzp. 181 bis 182°; mit heifsem Eisessig zersetzt sie sich unter Stilbenbildung; in heifser Natronlauge ist sie nur schwer löslich. Das tertiäre Methylanilinderivat bildet sich beim Verreiben des Bromids mit Methylanilin und Zusatz von verdünnter Salzsäure. Das nach dem Neutralisiren gefällte weifse Pulver hat den Schmelzp. 99° und ist sehr zersetzlich. An der Luft, oder mit Wasser oder Alkali erwärmt, zersetzt sich die Base in das Stilbenderivat und Methylamin. Chinolin liefert ein Additionsproduct vom Schmelzp. 226°. Aus der essigsauren Lösung fällt das Acetat des Cumenols aus. Diäthylanilin bildet ebenfalls ein Additionsproduct, Nadeln vom Schmelzp. 245 bis 246°. Löst sich leicht in Natronlauge und wird daraus unverändert ausgefällt. Erst beim längeren Kochen mit Alkali wird ein Bromwasserstoff herausgenommen und es entsteht die freie Base $C_6(CH_3)_2Br_2(OH)CH:N(C_2H_5)_2.C_6H_5$, Nadeln vom Schmelzp. 89 bis 90°. Das Derivat des Dimethylanilins bildet leicht Additionsproducte mit Halogenmethyl. Das Jodmethylat entsteht beim Erhitzen des Gemisches in Benzollösung am Rückflufskühler als gelbliche Blättchen von Schmelzp. 190 bis 191°. Das Brommethylat entsteht schwieriger, man mufs mit Brommethylüberschufs im Rohr auf 100° erhitzen. Hellbraune Nadeln vom Schmelzp. 189 bis 192°. Beim Kochen mit Natronlauge liefert das Jodmethylat die Base $C_9H_8Br_2ON(CH_3)_2C_6H_5.CH_3OH$, Blättchen vom Schmelzp. 203 bis 204°. Dafs die Base diese Zusammensetzung hat, beweist aufser dem stark basischen Charakter auch ihre Bildung aus dem Jodmethylat mit Silberoxyd. Die Base ist sehr hygroskopisch und krystallisirt mit 3 Mol. Wasser. Das Jodmethylat des Diäthylanilinderivates bildet sich bei längerem Erhitzen auf dem Wasserbad. Es schmilzt bei 177 bis 178° und wird durch Natronlauge in eine Base vom Schmelzp. 191 bis 192° verwandelt. Die Anilin- und Piperidinderivate bilden beim Behandeln mit Jodmethyl unter wahrscheinlicher theilweiser Methylirung nur ihre Jodhydrate. *Ldt.*

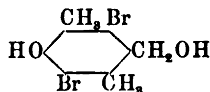
K. Auwers und F. Baum. Ueber die Constitution des Dibrompseudocumenolbromids und seiner Umwandlungsproducte[2]. — Die Frage nach der Constitution des Dibrompseudocumenols

[1] Ber. 29, 1120—1128. — [2] Daselbst, S. 2329—2348.

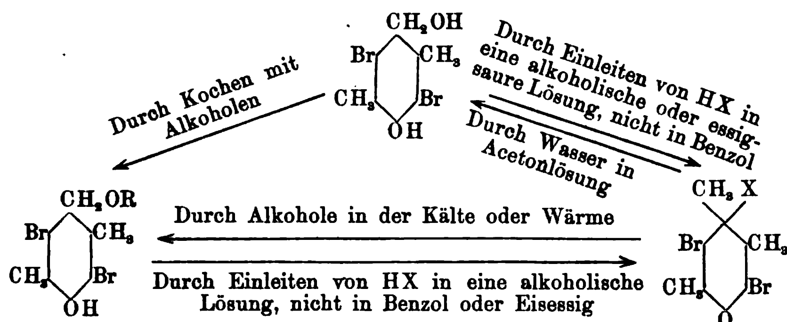
konnte dahin beantwortet werden, dafs von den drei möglichen Formeln,



zweifellos die Formel (I) der Verbindung zukommt. Durch Einwirkung von Wasser oder Alkohol tauscht bekanntlich der Körper ein Bromatom gegen die Hydroxylgruppe aus, wobei er zugleich Phenolcharakter annimmt. Dafs der so entstandene Oxykörper die Constitution $C_6CH_2OH(1)(CH_3)_2(2,5)OH(4)Br_2(3,6)$ hat, also zwei Hydroxylgruppen enthält, konnte zwar nicht direct nachgewiesen werden, da er nur ein Monoacetat etc. bildet. Indessen konnte sein Aether, $\ldots C_6CH_2–O–CH_2 . C_6 \ldots$, dargestellt werden, der ein Diacetat lieferte. Ferner wurde mit Jodmethyl und Alkali Brommethyläther dargestellt, der dann mit Phenylcyanat ein Urethan bildete. Der hierbei gebildete Aether ist, weil in Alkali unlöslich, ein Phenoläther (Schmelzp. 144°) und daher dem früher beschriebenen alkalilöslichen Aether vom Schmelzp. 91 bis 92° isomer. Dieser letztere läfst sich ferner in einen Dimethyläther überführen. Dafs die beiden OH-Gruppen sich in Parastellung befinden, konnte durch Oxydation mit verdünnter Salpetersäure nachgewiesen werden, indem hierbei das Dibrom-p-xylochinon entstand. Das Dibrombromid lieferte denselben Körper. Dafs der Oxykörper jedoch schon beim Digeriren den Methoxylkörper vom Schmelzp. 91 bis 92° bildet, ferner beim Einleiten von Halogenwasserstoff das ursprüngliche Haloid wieder bildet, schien den bisherigen Feststellungen zu widersprechen. Er wurde daher synthetisch dargestellt auf folgendem Wege: p-Xylol wurde in das symmetrische Dibrom-p-xylol verwandelt, dieses nitrirt und in das entsprechende Phenol übergeführt. Durch Formaldehyd und Alkali wurde nun in diesem Dibromxylenol die letzte freie Stelle mit der Methoxylgruppe besetzt. Dieser Körper, der zweifellos die Constitution



hat, ist nun mit dem Oxykörper in jeder Hinsicht identisch. Die grofse Reactionsfähigkeit des Oxykörpers veranschaulicht folgendes Schema, wobei X ein Halogen, R ein Alkyl bedeutet:



Die Reactionen lassen sich eine in die andere überführen, je nachdem man mit dem Ueberschufs der einzelnen Reagentien wechselt. Zur Erklärung dieser Vielseitigkeit ist das von Zincke angenommene ungesättigte Zwischenproduct $CH_2:\langle\quad\rangle:O$ sehr geeignet. Ein dem oben erwähnten Aether analoger Thioäther, $\ldots C_6CH_2-S-CH_2C_6\ldots$, bildet sich leicht aus dem Bromid mit Alkalisulfid. Auch hier konnten die beiden Phenolhydroxyle durch Darstellung eines Dimethyläthers nachgewiesen werden. Durch Oxydation mit Salpetersäure geht derselbe in das p-Xylochinon über. Analog dem Acetat konnte ein Isobutyrat dargestellt werden, das ebenso leicht das Stilbenderivat mit Alkali lieferte. Das bei der Darstellung des Dibrompseudocumenolbromids auftretende Isomere konnte als echtes Phenol bewiesen werden, da es einen Benzolsäureester lieferte; da es ebenfalls bei der Oxydation in das Dibrom-p-xylochinon überging, so hat es unzweifelhaft die Constitution $HO\langle\overset{Br\ \ CH_3}{\quad}\rangle CH_2Br$ (unten: $CH_3\ Br$), obgleich das Bromatom der Seitenkette sehr unbeweglich ist. — Der Phenoläther des Oxyalkohols wurde aus dem Alkohol mit Natrium und Jodmethyl im Rohr bei 100° dargestellt. Der alkaliunlösliche Theil des Reactionsproductes wird aus Ligroïn umkrystallisirt; er bildet rothe Nadeln vom Schmelzp. 144°. Die Ausbeute ist schlecht, da sich zugleich das Stilbenderivat bildet. Dieser Aether liefert mit Phenylcyanat und Benzol im Rohr bei 100° das Urethan, $C_6Br_2(CH_3)_2OCH_3.CH_2O.CO.NHC_6H_5$, Säulen vom Schmelzp. 157 bis 158°. Die Alkoholäther lassen sich in analoger Weise alkyliren, so dafs man einerseits zum Dimethyläther, Nadeln vom Schmelzp. 102 bis 103° gelangt, andererseits isomere gemischte Aether erhält, je nachdem man den Methyläther äthylirt, oder den Aethyl-

äther methylirt. Ersterer bildet glänzende Nadeln vom Schmelzp. 98°; letzterer feine Nädelchen vom Schmelzp. 39 bis 40°. Die Oxydation des Oxyalkohols wurde mit überschüssiger verdünnter Salpetersäure auf dem Wasserbade ausgeführt. Das entstandene Product, das Dibrom-p-xylochinon, bildet, aus Alkohol umkrystallisirt, hellgelbe Nadeln vom Schmelzp. 181°. Es entsteht ebenso aus dem Dibrompseudocumenolbromid. Die Reduction mit Natriumamalgam führte zu mehreren, noch nicht näher bestimmten Körpern. Zur Synthese des Oxyalkohols wurde zuerst das p-Xylol bromirt zum Dibromid, $C_6H_2(CH_3)_2(1,4)Br_2(2,5)$. Dieses wird mit rauchender Salpetersäure und Eisessig auf dem Wasserbade nitrirt, das entstehende Mononitroderivat, vom Schmelzp. 100° und Siedep. 199° bei 20 mm, kann die Nitrogruppe nur in Stellung 3 oder 6 haben. Das Dinitroproduct, Nadeln vom Schmelzp. 235°, erhält man, wenn man ohne Eisessig arbeitet und etwas stärker erwärmt. Das Mononitroproduct wurde mit Eisenpulver und Eisessig in die Base übergeführt, die, weil sie sehr schwach basisch ist, aus der schwach salzsauren Lösung ausgeäthert werden konnte. Sie bildet Nadeln vom Schmelzp. 91 bis 92°. Ihr Chlorhydrat und Sulfat bildet grofse Nadeln, aber nur aus concentrirten Lösungen. Die Base wurde nach Knoevenagel mit Amylnitrit diazotirt und dann durch Kochen mit mäfsig verdünnter Schwefelsäure in das Phenol übergeführt, das aus Ligroin in feinen Nadeln vom Schmelzp. 90 bis 91° krystallisirt. Sein Benzoësäureester schmilzt bei 133,5°. Das Phenol wurde dann durch Digestion mit Formaldehyd und 1 proc. Natronlauge bei Zimmertemperatur in den Dibrom-(2,5)-p-xylo-(1,4)-p-oxy-(3)-benzylalkohol-(6) vom Schmelzp. 166° verwandelt, das in jeder Beziehung mit dem Oxyalkohol aus Dibrompseudocumenolbromid identisch ist. Durch Einleiten von Schwefelwasserstoff in die Lösung des Dibrombromids in Eisessig oder besser beim Schütteln desselben mit wässerigem Natriumsulfid entsteht das Sulfid des Dibrom-p-xylo-p-oxybenzylmercaptans, $[C_6Br_2(CH_3)_2OH.CH_2]_2S$, das schwefelhaltige Analogon zu dem schon bekannten Aether, lange Nadeln vom Schmelzp. 243°. Mit Jodmethyl erhitzt verändert sich der Thioäther nicht, fügt man dagegen noch Methylalkohol und Alkali hinzu, so bildet sich der Dimethylthioäther. Mit verdünnter Salpetersäure entsteht das Dibrom-p-xylochinon. Das Isobutyrat des Ketobromids wurde aus dem Tribromderivat mit Isobuttersäure und isobuttersaurem Kalium dargestellt, aus Ligroin Schuppen vom Schmelzp. 103 bis 105°, das noch leichter reagirt als das analoge Acetat. Das isomere Dibrom-pseudo-

cumenolbromid bildete einen Benzoësäureester vom Schmelzp. 122°. Das in der Seitenkette befindliche Bromatom konnte weder durch Silberoxyd noch kochendes Alkali oder Anilin entfernt werden. *Ldt.*

Secretant. Ethers phosphoriques des phénols polyatomiques [1]). — Die Reaction, nach welcher Phenol mit Phosphorpentachlorid Triphenylphosphat bildet, hat Verfasser auch auf die mehratomigen Phenole ausgedehnt. Hydrochinon liefert mit Phosphorpentachlorid im Ueberschufs unter möglichstem Luftabschlufs schon in der Kälte, besser bei 100° einen Körper, der nach Auswaschen des Reactionsgemisches mit kaltem Wasser aus heifsem umkrystallisirt bei 149° schmilzt und sublimirt. Analyse und Molekulargewichtsbestimmung erwiesen ihn als *Trioxyphenylphosphat*, entstanden nach der Gleichung $3 C_6H_4(OH)_2 + PCl_5 + H_2O = PO_4(C_6H_4OH)_3 + 5 HCl$. Der Körper ist löslich in Alkohol, Aether, Eisessig, unlöslich in Ligroin, Benzol, Schwefelkohlenstoff. Zur Darstellung des entsprechenden Resorcinderivates verfährt man analog, nur mufs man etwas stärker erhitzen. Der Körper, der schwierig zu trocknen ist, schmilzt bei 75°. Er hat im Uebrigen dem Hydrochinonderivat entsprechende Eigenschaften. *Ldt.*

V. Syniewski. Ueber Methylcarbonate mehrwerthiger Phenole [2]). — Aus 1 Mol. Hydrochinon und 2 Mol. Chlorkohlensäuremethylester wurde bei Gegenwart von calcinirter Soda der Hydrochinondikohlensäuremethylester, $C_6H_4(OCO_2CH_3)_2$, erhalten. Aus verdünntem Alkohol Tafeln vom Schmelzp. 115°; analog wurde der Resorcindikohlensäuremethylester vom Schmelzp. 44,5°, desgleichen der Orcinmethylester vom Schmelzp. 55° dargestellt. Der Brenzcatechindikohlensäuremethylester vom Schmelzp. 41° und ebenso der flüssige Pyrogalloltricarbonsäureester konnten nur bei Anwendung von Calciumcarbonat an Stelle von Natriumcarbonat erhalten werden. *Ldt.*

E. Merck. Verfahren zur Herstellung von Brenzcatechin aus o-Brom- bezw. o-Chlorphenol [3]). — Man erhitzt in einem verschliefsbaren, mit Rührwerk versehenen Gefäfse o-Brom- bezw. o-Chlorphenol mit Aetzkalilauge bei geöffnetem Verschlusse bis auf 180°, dann im geschlossenen Gefäfse bis auf 250°. Die Temperaturen können auch niedriger gehalten werden (130 und 150°).

---

[1]) Bull. soc. chim. 15, 361—364. — [2]) Chem. Centr. 67, I, 745—746 (nach Bull. Ac. Cracow 1896). — [3]) Patentbl. 2, 86; D. R.-P. Nr. 84828 vom 25. Januar 1893.

Nach etwa sechs bis acht Stunden (wobei ein Druck von drei bis vier Atmosphären entsteht) ist die Einwirkung beendet und kann das *Brenzcatechin* der filtrirten und angesäuerten Lösung mittelst Aether entzogen werden. *Sd.*

Ch. Moureu. Sur la méthylène pyrocatéchine[1]). — Diese Substanz wurde erhalten durch Einwirkung von Methylenjodid in alkoholischer Lösung auf Dinatriumpyrocatechin, $C_6H_4<^{ONa}_{ONa}$ $+ J_2CH_2 = 2NaJ + C_6H_4<^{O}_{O}>CH_2$. Die Ausbeute ist immer schlecht, da sich der Fünfring (Ring aus O, CH_2, O) schwer bildet. Das homologe Aethylenderivat bildet sich viel leichter. Der neue Körper siedet bei 172 bis 173° und ist bei —16° noch nicht fest. Die Dichte beträgt 1,202 bei 0°. *Ldt.*

W. Majert. Verfahren zur Darstellung von Brenzcatechinmonoacetsäure[2]). — Diese Säure wird erhalten, wenn man Chloressigsäure (1 Mol.) auf Brenzcatechin (1 Mol.) bei Gegenwart von freiem oder kohlensaurem Alkali einwirken läfst. Die *Brenzcatechinmonoacetsäure*, $C_6H_4(OH)OCH_2CO_2H$, ist in Wasser ziemlich leicht löslich und krystallisirt daraus in weifsen Nadeln, welche bei 131° schmelzen. Das Natriumsalz soll als Mittel gegen Phthisis und Appetitlosigkeit dienen. Nach einem Zusatzpatent[3]) kann die Brenzcatechinmonoacetsäure auch durch Abspaltung einer Glycolgruppe aus der *Brenzcatechindiacetsäure* gewonnen werden, indem man entweder das neutrale Natriumsalz für sich mit Wasser oder besser mit Alkali (1 Mol.) unter Druck auf 160 bis 170° erhitzt. Die Diacetsäure erhält man durch Einwirkung von Chloressigsäure (2 Mol.) auf Brenzcatechin (1 Mol.). Nach einem weiteren Zusatzpatent[4]) kann die Brenzcatechinmonoacetsäure auch gewonnen werden, wenn man das Salz eines Säureesters des Brenzcatechins, z. B. Monobenzolsulfobrenzcatechinnatrium, mit chloressigsaurem Natron behandelt und dann aus dem Product die Benzolsulfosäure durch Erhitzen mit Alkalilösung abspaltet. In gleicher Weise lassen sich auch die Monoacet- und Monobenzoylester des Brenzcatechins verwenden; ebenso kann die Chloressigsäure auch durch deren Ester ersetzt werden. *Sd.*

---

[1]) Bull. soc. chim. **15**, 654—656. — [2]) Ber. **29**, Ref. 724; D. R.-P. Nr. 87336. — [3]) Ber. **29**, Ref. 725; D. R.-P. Nr. 87669. — [4]) Ber. **29**, Ref. 725; D. R.-P. Nr. 87668.

Majert und Ebers. Darstellung von Brenzcatechinmonoessigsäure [1]). — Monochloressigsäure und Brenzcatechin werden in wässeriger Lösung am Rückflufskühler gekocht und dann so viel Aetznatronlösung zugefügt, bis die Flüssigkeit neutral reagirt. Die abgeschiedene Säure bildet weifse Nadeln vom Schmelzp. 131°. Wird dieselbe auf höhere Temperaturen erhitzt, so bildet sie das *Lacton*, $C_6H_4-OCH_2-CO-O$, vom Schmelzp. 56°. Man kann in dem Verfahren das Brenzcatechin durch dessen Monobenzolsulfosäureester ersetzen und die dann gebildete Monobenzolsulfobrenzcatechinessigsäure durch kochende Natronlauge zerlegen. Endlich kann man auch durch geänderte Mengenverhältnisse erst die *Brenzcatechindiessigsäure* in bei 183° schmelzenden grofsen Krystallen gewinnen und diese unter Druck bei 160 bis 170° mit Aetznatronlauge in die *Brenzcatechinmonoessigsäure* und Glycolsäure zerlegen. *Sd.*

G. Tobias. Verfahren zur Reinigung der Brenzcatechinoxacetsäure [2]). — Diese Säure geht beim Erhitzen über 120° leicht und vollständig in ihr unzersetzt destillirbares und ziemlich leicht flüchtiges *Anhydrid* (Lacton), $C_6H_4(OCH_2CO)O$, über, das beim Erwärmen mit Wasser die Säure in reinster Form zurückliefert. Das Lacton der Brenzcatechinoxacetsäure destillirt bei gewöhnlichem Druck bei 242° (uncorr.), mit Wasserdampf schon bei 100°, ist unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol und Aether. Aus letzterem Lösungsmittel kann es in derben Prismen erhalten werden, welche bei 54° schmelzen. *Sd.*

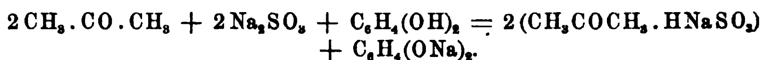
Das der Société chimique des Usines du Rhône anciennement Gilliard, P. Monnet et Cartier in Lyon [3]) patentirte Verfahren zur *Fabrikation von Brenzcatechinsulfosäure* besteht darin, dafs zunächst durch mehrtägiges Erhitzen äquivalenter, molekularer Mengen von Phenol und Schwefelsäure im Wasserbade Phenol-p-sulfosäure hergestellt wird. Nach dem Abkühlen wird die Schmelze in ein Drittel ihres Gewichtes Wasser gelöst, 5 bis 10 Proc. Schwefelsäure zugesetzt und in die Lösung ein Strom von Chlor- oder Bromdampf derart eingeleitet, dafs 2 At. Chlor oder Brom auf 1 Mol. Phenolsulfosäure kommen. Man bedarf hierzu 71 kg Chlor oder 160 kg Brom für 94 kg Phenol. Die Temperatur steigt hierbei von 20 auf 60°. Die Schmelze wird in Wasser eingerührt, in das Natriumsalz über-

---

1) Monit. scientif. [4] 10, 94; Franz. Pat. Nr. 251 360 vom 31. October 1895. — 2) Ber. 29, Ref. 1193; D. R.-P. Nr. 89 593. — 3) Chem. Ind. 20, 556; Engl. Pat. Nr. 14931 vom 6. Juli 1896.

geführt, dieses sodann mit der Hälfte seines Gewichtes Aetznatron in wässeriger Lösung vermischt und unter Druck acht bis zehn Stunden auf 250° erhitzt. Das Product wird in Wasser gelöst, mit Schwefelsäure neutralisirt, die so erhaltene Lösung bis zur Syrupconsistenz eingedampft, vom zuerst sich abscheidenden Natriumsulfat abfiltrirt, und das zurückbleibende Natriumsalz der Brenzcatechinsulfosäure mit verdünnter Schwefelsäure erhitzt, wobei es glatt in reines *Brenzcatechin* übergeht. *Wt.*

Lumière frères et Seyewetz. Sur l'emploi des aldehydes et des acétones en présence du sulfite de soude, dans le développement de l'image latente photographique [1]). — Die Reductionsfähigkeit von organischen Entwicklern wird ganz erheblich, wie zuerst Schwartz und Merklin fanden, durch die Gegenwart von Aldehyden und Ketonen erhöht, wobei aber das gleichzeitige Vorhandensein von Natriumsulfit unerläfslich ist. Sie verstärken jedoch nicht nur die Entwickelung des Bildes, sondern sie machen phenolartige Entwickler selbst ohne Alkalizusatz der Reduction fähig. Dies Verhalten bringt die Verfasser zu der Annahme, dafs das Natriumsulfit auf den Aldehyd oder das Keton unter Bildung ihrer Bisulfitverbindung wirkt und das freiwerdende Natrium an das Phenol tritt. Bei Aceton und Hydrochinon wäre dann folgende Reaction zu erwarten:



$$2\,CH_3.CO.CH_3 + 2\,Na_2SO_3 + C_6H_4(OH)_2 = 2\,(CH_3COCH_3.HNaSO_3) + C_6H_4(ONa)_2.$$

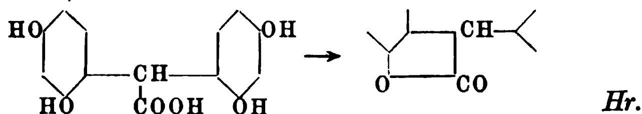
Das Phenolat übt dann seine Reductionswirkung aus. Obwohl die Isolirung der erwarteten Bisulfitverbindung nicht gelang, so spricht doch für ihre Existenz die Beobachtung, dafs nach vollkommenem Eindampfen und Trocknen des Entwicklers aus der trockenen Masse überschüssiges Alkali Aceton in Freiheit setzt, ebenso wie für die Bildung von Phenolaten die Beobachtung spricht, dafs ein beträchtlicher Theil des Phenols durch Aether aus der Mischung nicht extrahirbar ist. *Mr.*

C. Loring Jackson and F. L. Dunlap. Certain bromine derivatives of resorcine [2]). — Durch Behandlung von Resorcindiäthyläther mit Brom erhielten die Verfasser den Dibromresorcindiäthyläther (Schmelzp. 99 bis 100°), daraus durch überschüssiges Brom den Tribromresorcindiäthyläther (Schmelzp. 68 bis 69°) mit symmetrischer Anordnung der Bromatome; letzterer Körper geht, mit Salpetersäure behandelt, in den Nitrotribromresorcindiäthyläther (Schmelzp. 100°) über, welcher auch aus symmetrischem

[1]) Bull. soc. chim. 15, 1164—1167. — [2]) Amer. Chem. J. 18, 117—132.

Tribromnitrobenzol erhalten wird; rauchende Salpetersäure verdrängt dagegen im Tribromresorcin das Brom durch Nitrogruppen, indem Bromdinitroresorcin gebildet wird; auch Dibromresorcindiäthyläther wird durch Salpetersäure in Dinitroresorcindiäthyläther (Schmelzp. 126°) übergeführt. Während Tribromnitroresorcindiäthyläther [1]) und Tribromresorcin leicht ihr Brom gegen Wasserstoff (beim Behandeln mit Natriumäthylat, Tribromresorcin auch beim Kochen mit Wasser und Natriummalonsäureester) austauschen, wird das Brom im Dibrom- und Tribromresorcindiäthyläther festgehalten. Tribromresorcin bildet beim Abspalten des Broms keine krystallisirbaren Producte; auch das Diacetat kann nicht mit besserem Erfolge zur Abspaltung des Broms verwendet werden, da es zunächst verseift wird. Durch rauchende Salpetersäure wird es in Tribromnitroresorcindiacetat vom Schmelzp. 161° verwandelt. Das Natriumsalz des Tribromresorcins wird aus einer ätherischen Lösung des Tribromresorcins mit Natriumalkoholat in Gestalt weifser Krystalle erhalten, ist sehr unbeständig und zersetzt sich unter Schwärzung auch im Vacuum und in einer Wasserstoffatmosphäre bei gewöhnlicher Temperatur; von den Zersetzungsproducten konnte nur Bromnatrium nachgewiesen werden. *Br.*

J. T. Hewitt und Frank G. Pope. The Condensation of Chloral with Resorcinol [2]). — Längere Einwirkung von Chloral auf Resorcin bei Gegenwart von saurem Kaliumsulfat bei Zimmertemperatur führt, wie schon Causse angegeben, zu dem Körper $C_{14}H_{10}O_5$, der gegen 250° sich zersetzt und schmilzt. Er liefert ein Triacetylderivat vom Schmelzp. 152°, während Causse ein Diacetylproduct vom Schmelzp. 252° anführt. Durch sein Verhalten gegen Alkali erweist er sich als ein Lacton. Aus der alkalischen kalten Lösung, die stark roth gefärbt ist, wird er nämlich unverändert mit Säuren ausgefällt, während die Lösung nach dem Erhitzen, wobei sie sich gelb färbt und fluorescirt, keine Fällung beim Ansäuern ergiebt. Die Entfärbung beruht auf einer Oxydation; durch Zinkstaub tritt die dunkelrothe Farbe wieder auf. Das Blei- und das Baryumsalz stimmten auf eine einbasische Säure, $C_{14}H_{12}O_6$, die demnach vier Hydroxylgruppen haben mufs und wahrscheinlich folgende Constitution besitzt:



Hr.

[1]) Amer. Chem. J. 15, 607. — [2]) Chem. Soc. J. 69, 1265—1269.

A. J. Zaharia. — Action des chlorures de phosphore sur les phénols halogénés [1]). — In der Absicht, Chlorderivate des Benzols praktisch darzustellen, behandelte Verfasser das Trichlorresorcin mit Phosphortrichlorid und das daraus entstandene Product $C_6HCl_3(OPCl_2)_2$ mit Phosphorpentachlorid. Letztere Operation, im geschlossenen Rohr bei 250 bis 280° ausgeführt, lieferte das Penta- und das Hexachlorbenzol je nach der Menge angewandten Phosphorpentachlorids. Um zu prüfen, ob die Reaction allgemein gilt, wurde Trichlorphenol erst mit Phosphortrichlorid am Rückflufskühler erhitzt und nach Beendigung der Einwirkung mit Phosphorpentachlorid im geschlossenen Rohr auf 200 bis 300° erhitzt. Dann wurde das Phosphorchlorid abdestillirt und der Rückstand in Wasser gegossen. Der unlösliche Theil wird mit Kalilauge gewaschen und mit Benzol ausgezogen; er besteht aus Tetrachlorbenzol (1, 2, 4, 6). Der Körper krystallisirt aus Alkohol in Nadeln von eigenartigem Geruch, die bei 54 bis 55° schmelzen. Die Waschflüssigkeit enthält einen Körper, der mit Säure ausgefällt aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt sich als den Ditrichlorphenylester der Phosphorsäure, $(C_6H_2Cl_3O)_2PO.OH$, ergiebt. Der Körper ist sehr beständig und wird durch Salzsäure im geschlossenen Rohr erst bei 150° zersetzt, unter Bildung von Trichlorphenol. Das Ammoniaksalz krystallisirt in Nadeln. Das Bariumsalz bildet ebenfalls lange Nadeln. Der Methylester entsteht aus dem Silbersalz und Jodmethyl. Ein weifser, in Wasser unlöslicher, in Alkohol löslicher Körper vom Schmelzp. 132 bis 133°. *Ldt.*

G. Freyss. Notes sur la créosote de goudron de hêtre, le gajacol liquide et le gajacol cristallisé [2]). — Zur Bestimmung der Reinheit des Guajacols wird die Bestimmung des Krystallisationspunktes vorgeschlagen. In die auf 15° abgekühlte geschmolzene Masse wird ein Krystall hineingeworfen. Die Temperatur steigt sofort auf 28,5° und bleibt während der Krystallisation auf dieser Höhe. Geringere Temperatursteigerung ist auf Verunreinigung zurückzuführen. *Ldt.*

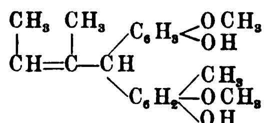
G. Kumpf. Verfahren zur Trennung des Kreosols und Guajacols von den im Kreosot enthaltenen einatomigen Phenolen [3]). — Die Trennung geschieht einfach durch Eintragen von Magnesia in Kreosot, Abfiltriren und Auswaschen der leicht löslichen Magnesiumverbindungen der einatomigen Phenole. Auch die

---

[1]) Bull. soc. chim. 16, 274—275; nach Bull. soc. rom. Nr. 9—10. — [2]) Monit. scientif. [4] 10, 283—285. — [3]) Ber. 29, Ref. 747; D. R.-P. Nr. 87971.

Trennung durch partielle Fällung der unlöslichen Magnesiumverbindungen des *Guajacols* und *Kreosols* mittelst Magnesia läfst sich durchführen. *Sd.*

O. Döbner. Versuche zur Synthese der Säuren des Guajakharzes [1]). — Um die Synthese der Säuren des Guajakharzes auszuführen, wurde versucht, dieselben zu erhalten durch Condensation aus den Producten, welche bei der trockenen Destillation derselben entstehen. 5 Thle. synthetisch dargestellter Tiglinaldehyd (1 Mol.) und je 9 Thle. Guajacol und Kreosol (je 1 Mol.) wurden in 20 Thln. Eisessig gelöst, dazu 2 Thle. concentrirte Salzsäure gesetzt und die Mischung 20 Minuten lang auf dem Wasserbade erhitzt. Die dick gewordene Flüssigkeit wurde in $^1/_4$ Liter concentrirte Salzsäure gegossen und noch 15 Minuten lang erhitzt. Beim Eingiefsen der Masse in kaltes Wasser schied sich ein braunes Harz aus, welches in verdünnter Natronlauge gelöst und durch Salzsäure abgeschieden wurde. Es stellte in trockenem Zustande ein amorphes, hellbraunes Pulver dar, unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol, in concentrirter Schwefelsäure mit kirschrother Farbe. Es besitzt die Zusammensetzung $C_{20}H_{24}O_4$ und ist also isomer mit *Guajakharzsäure*. Die Structurformel des Körpers ergiebt sich aus der Art seiner Bildung:



Ein Harz von ähnlichen Eigenschaften, in concentrirter Schwefelsäure mit rother Farbe löslich, jedoch die für die *Guajaconsäure* charakteristische Färbung durch Oxydationsmittel nicht zeigend, von der empirischen Zusammensetzung dieser Säure, $C_{20}H_{24}O_5$, wurde durch Condensation von Tiglinaldehyd mit einer Mischung von je 1 Mol. Guajacol und Pyrogalloldimethyläther nach dem beschriebenen Verfahren erhalten. Schliefslich wurde aus Tiglinaldehyd und Pyrogalloldimethyläther (2 Mol.) ein Harz von der Zusammensetzung $C_{21}H_{26}O_6$ dargestellt, welches ebenfalls von concentrirter Schwefelsäure mit rother Farbe aufgenommen wurde. Dafs die amorphen Säuren des Guajakharzes aufser Guajacol- und Kreosolresten auch Dimethyl- oder Monomethylpyrogallolreste enthalten, ist wahrscheinlich, da bei der trockenen Destillation aufser den genannten Körpern noch bis gegen 300° siedende Oele entstehen. *Hr.*

---

[1]) Arch. Pharm. 234, 610—613.

O. Doebner. Ueber das Guajakblau [1]). — Zur Darstellung des reinen Blaues aus dem diesen Farbstoff erzeugenden Bestandtheil des Guajakharzes, der Guajaconsäure, eignet sich am besten eine Lösung von Eisenchlorid (10 g in 3 Liter Wasser). Zu je 300 ccm dieser Eisenchloridlösung giefst man je 100 ccm einer alkoholischen Guajaconsäurelösung (10 g reine Säure in 1 Liter 96proc. Alkohol) und schüttelt um. Der sich sofort ausscheidende Farbstoff wird abfiltrirt, mit kaltem Wasser gewaschen und vor Licht geschützt getrocknet. Er bildet ein hellblaues Pulver der Zusammensetzung $C_{20}H_{20}O_6$ oder $C_{20}H_{22}O_6$, welches das aufgenommene Sauerstoffatom sehr lose gebunden enthält. Im Allgemeinen führen Oxydationsmittel das Blau in farblose Körper über, welche mit Eisenchlorid das Blau nicht mehr liefern, während Reductionsmittel Substanzen ergeben, welche die Blaufärbung mit Eisenchlorid wieder zeigen. Beim Erhitzen über 100°, sowie in Berührung mit den verschiedensten Agentien (Alkohol, Eisessig, Mineralsäuren, Alkalien) entwickelt das Blau momentan Sauerstoff. Nur gegenüber sehr verdünnter Essigsäure ist der Farbstoff beständig. Das ganze Verhalten desselben erinnert an das Wasserstoffsuperoxyd und dürfte dem Blau auch eine Structurformel zukommen, in welcher ähnliche Sauerstoffbindungen wie im Wasserstoffsuperoxyd vorkommen. Zum Nachweise von Ozon, Blausäure oder Blut eignet sich am besten eine frisch bereitete Lösung von 1 Thl. Guajaconsäure (an Stelle des Guajakharzes) in 200 Thln. Alkohol und 200 Thln. Wasser. Um Ozon oder Blausäure nachzuweisen, taucht man ein mit dieser Lösung imprägnirtes Papier in eine Lösung von Kupfersulfat oder Kupferacetat (1 : 5000); zum Nachweis von Wasserstoffsuperoxyd wird die genannte Guajaconsäurelösung mit Ferrosulfatlösung (1:5000) versetzt (freie Mineralsäuren müssen abwesend sein); für den Nachweis von Blut wird der Guajaconsäurelösung entweder der Sonne ausgesetztes Terpentinöl oder verdünnte Wasserstoffsuperoxydlösung beigefügt. *Sd.*

R. Meldola. Mononitroguajacol [2]). — Da es bei der Nitrirung von Guajacol leicht vorkommt, dafs dieselbe zu weit geht, so dafs entweder Dinitroguajocol gebildet oder das Guajacol gänzlich zerstört wird, fand Verfasser es günstig, für die Darstellung von *Mononitroguajacol* entweder von der von Tiemann und Koppe [3]) beschriebenen Acetylverbindung des Guajacols oder

---

[1]) Arch. Pharm. 234, 614—620. — [2]) Chem. News 73, 302—303. — [3]) Ber. 14, 2020.

auch von der Benzoylverbindung desselben auszugehen, welche letztere bei der Einwirkung von Benzoylchlorid auf Guajacol in Gegenwart von Natronlauge erhalten wird und aus verdünntem Alkohol in kleinen, bei 58 bis 59° schmelzenden Rhomboëdern krystallisirt. Die Nitrirung der Acetylverbindung des Guajacols wird in der Weise vorgenommen, dafs man dieselbe mit etwa dem gleichen Volum Eisessig verdünnt und die gut gekühlte Lösung mit einem beträchtlichen Ueberschufs rauchender Salpetersäure versetzt. Das Nitrirungsproduct wird in kaltes Wasser gegossen und das sich dabei abscheidende *Mononitroacetylguajacol*, $C_6H_3(-NO_2, -OCH_3, -OC_2H_3O)$, durch Umkrystallisiren aus siedendem Wasser in kleinen, weifslichen, bei 101 bis 102° schmelzenden Nadeln krystallisirt erhalten. Wahrscheinlich bilden sich bei der Nitrirung zwei Nitroderivate, die Ortho- und die Paraverbindung, erstere aber in so geringer Menge, dafs sie bei dem Umkrystallisiren entfernt wird, und nach demselben wahrscheinlich nur die Paraverbindung $C_6H_3(-\underset{[4]}{NO_2}, -\underset{[2]}{OCH_3}, -\underset{[1]}{OC_2H_3O})$ zurückbleibt. Durch einige Minuten langes Kochen derselben mit verdünnter Alkalilauge wird die Acetylgruppe abgespalten, und man erhält nach dem Ansäuern der alkalischen Lösung und Umkrystallisiren aus siedendem Wasser das *p-Mononitroguajacol*, $C_6H_3(-\underset{[4]}{NO_2}, -\underset{[2]}{OCH_3}, -\underset{[1]}{OH})$, in Form von weifslichen, bei 104° schmelzenden Nadeln. Bei der Nitrirung des Benzoylguajacols, welche in derselben Weise wie die der Acetylverbindung vorgenommen wird, erhält man ebenfalls zwei Verbindungen, die durch Krystallisation aus Alkohol getrennt werden. Das in Alkohol schwerer lösliche und daraus in prismatischen, bei 102 bis 103° schmelzenden Nadeln krystallisirende Product ist das *p-Mononitrobenzoylguajocol*, $C_6H_3(-NO_2, -OCH_3, -OC_7H_5O)$. Das in Alkohol leichter lösliche *o-Mononitrobenzoylguajacol* krystallisirt daraus in rhombischen, bei 88 bis 89° schmelzenden Tafeln. Das aus dem bei 101 bis 102° schmelzenden p-Mononitroacetylguajacol gewonnene, bei 104° schmelzende p-Mononitroguajacol wird durch Behandeln mit Benzoylchlorid in Gegenwart von Alkali in das bei 102 bis 103° schmelzende p-Mononitrobenzoylguajacol übergeführt. *Wt.*

Eschle. Beiträge zum Studium der Resorptions- und Ausscheidungsverhältnisse des Guajacols und Guajacolcarbonats [1]). — Die Resorption des reinen Guajacols erfolgt sehr rasch; es ist schon wenige Stunden nach dem Einnehmen im Harn (in der

[1]) Zeitschr. f. klin. Med. 29, 197—220.

alkoholischen Lösung des abgedunsteten Aetherauszugs mittelst Eisenchlorid) nachzuweisen. Die Ausscheidung erfolgt zum gröfsten Theil innerhalb 24 Stunden, die des beträchtlichsten Theiles des Restes am nächsten Tage. Am folgenden Tage finden sich nur noch Spuren des Körpers im Urin. Das Guajacolcarbonat wird ausschliefslich durch Fäulnifsprocesse — unter normalen Verhältnissen also durch die Darmfäulnifs — zerspalten und resorptionsfähig gemacht. Sein Auftreten im Harn läfst sich qualitativ auch schon fünf bis sechs Stunden nach der Einverleibung nachweisen. Auch die Ausscheidungsdauer weist gegenüber der des reinen Guajacols keine wesentliche Abweichung auf. Hieraus und aus dem Umstand, dafs bei länger fortgesetzter Guajacol- und Guajacolcarbonatdarreichung in gleichmäfsigen medicinellen (Mensch) wie auch in schon toxischen Gaben (Hund) die Zunahme der Aetherschwefelsäure auf Kosten der Sulfatschwefelsäure eine constante Gröfse zeigt, ist zu folgern, dafs ein accumulirender Einflufs des Mittels sich nicht geltend macht. Ein wesentlicher Antheil des Guajacols verläfst den Organismus in Form der Aetherschwefelsäuren des Harns. Bei medicinellen Dosen beträgt die Ausscheidung in dieser Form bei reinem Guajacol etwa 50 Proc., bei toxischen Gaben nur etwa 8 Proc. der Einfuhr. Von dem Guajacol des Guajacolcarbonats werden in dieser Form 22 bis 66 Proc. ausgeschieden und zwar scheint das Guajacolcarbonat desto besser ausgenutzt zu werden, in je kleineren Dosen und je häufiger die Verabreichung erfolgt. Diese auffällige Erscheinung erklärt sich wohl aus der Beschränkung der Darmfäulnifs, die die Zerlegung des Carbonats vermittelt. Bei grofsen Guajacolgaben (3 g pro die) tritt beim Hunde eine Verminderung der Gesammtschwefelsäureausscheidung ein, die erst allmählich nach Sistirung der Verabreichung des Mittels in die normalen Bahnen einlenkt; bei medicinellen Dosen traten derartige Verhältnisse nie ein. Ein vollständiges Verschwinden der schwefelsauren Salze im Harn und somit ein Mangel von Sulfaten zur Bildung der Aetherschwefelsäuren ergab sich in keinem Falle, eine abnorm grofse Zufuhr schwefelsaurer Salze hat daher keinen Zweck. Denn bei den gröfsten Guajacolgaben (3 g pro die) wurden bei Hunden nur wenig über 50 Proc., bei Menschen von reinem Guajacol etwa 22 Proc., von Guajacolcarbonat etwa 44 Proc. der Gesammtschwefelsäure im Harn zur Bindung des Guajacols verbraucht. Bei der Bestimmung des Guajacols im Harn nach Kochen mit Säuren findet sich, dafs annähernd ein ebenso grofser Bruchtheil des Mittels, wie in Form von Aetherschwefelsäure, in anderer Gestalt, zu beträchtlichem

Theile an Glucuronsäure gebunden, den Organismus verläfst. Anscheinend tritt dabei auch eine geringfügige Oxydation im Benzolreste ein unter Bildung eines Pyrogallols- oder Oxyhydrochinonderivates; Brenzcatechin fand sich nicht. Nach sehr grofsen Gaben von Guajacol, aber nicht Guajacolcarbonat, trat ein seiner Natur nach bisher nicht bestimmbarer organischer Körper im Harn auf, der durch Salzsäure in zähen, schleimigen Flocken gefällt wurde, auf die gewöhnlichen Eiweifsproben nicht reagirte, aber reichlich Stickstoff bezw. Ammoniumsalze enthielt, eine starke Millon'sche und Biuretreaction gab und alkalische Kupferlösung nicht reducirte. Sein Destillat gab mit Bromwasser keine Reaction (Abwesenheit von Phenolen), und enthielt der Destillationsrückstand kein Brenzcatechin. Möglicher Weise kann dieser Körper zur Verstopfung der Harncanälchen und Unterdrückung der Nierenfunction, mithin zu schweren Schädigungen des Organismus Anlafs geben. *Rh.*

L. Wenghöffer. Ueber Thiol [1]). — Verfasser bespricht die beiden wichtigsten Verfahren der Thiolbereitung, wonach durch Aufnahme von Schwefel ungesättigte Kohlenwasserstoffe der Braunkohlentheeröle vom spec. Gewicht 0,89 bis 0,90 in sogenanntes Thiolöl übergeführt werden. Verfasser glaubt, dafs die Aufnahme von Schwefel nicht ein Substitutionsvorgang, sondern ein Additionsvorgang ist. Bezüglich der Sulfurirung der Thiolöle, die entweder vor oder nach der Behandlung der Kohlenwasserstoffe mit Schwefel vorgenommen werden kann, herrschen verschiedene Ansichten. Die Einen erklären die Einwirkung der Schwefelsäure und das hierdurch erzielte Löslichmachen des Thiolöles durch die Bildung von Sulfonsäuren, während Thoms glaubt, dafs die Schwefelsäure zur Polymerisation Veranlassung giebt, eine Ansicht, die Verfasser nicht theilt. *Tr.*

Altschul. Die chemische Natur des Thiols und die Thiolpatente [2]). — Verfasser wendet sich gegen Wenghöffer, der in einer kurzen Besprechung über die vom Verfasser unter obigem Titel gemachten Erörterungen eine andere Ansicht als Verfasser ausspricht, über die chemische Auffassung des Thiolverfahrens sowie die Ausführung dieses Verfahrens. *Tr.*

L. Wenghöffer. Ueber Thiol [3]). — Verfasser bemerkt, bezugnehmend auf obige Arbeit von J. Altschul, dafs im Grofsen und Ganzen die technische Thiolgewinnung von jeher in derselben

[1]) Pharm. Zeitg. 41, 268—269. — [2]) Pharm. Centr.-H. 37, 630—631. — [3]) Daselbst, S. 572—573.

Weise ausgeführt worden ist. Der Ansicht von Altschul, dafs die Thiolbereitung durch Erhitzen der Rohöle mit Schwefel auf niedrigere Temperatur und nachheriges Löslichmachen des Productes durch Erhitzen mit concentrirter Schwefelsäure nicht unter Patentschutz stehe, kann Verfasser nicht beistimmen, da mit Rücksicht auf die nicht absolut gleiche Beschaffenheit des Rohstoffes die Arbeitsbedingungen in der Patentbeschreibung sich nicht stricte formuliren liefsen. Im Uebrigen ist das Erhitzen auf niedrigere Temperatur bei der Thiolbereitung jetzt auch geschützt durch das Jacobsen'sche Thiolpatent Nr. 78835. *Tr.*

Angelo Angeli und Enrico Rimini. Sopra il nitrosito dell' isosafrolo [1]). — Das aus Isosafrol durch Einwirkung von salpetriger Säure entstehende Nitrosit, $C_{10}H_{10}N_2O_5$, geht durch alkoholisches Kali in einen Körper der Zusammensetzung $C_{10}H_9NO_4$, gelbe Krystalle vom Schmelzp. 98°, über. Besser entsteht das Product durch Einwirkung von einem Ueberschuss von Piperidin in der Wärme. Hierbei entsteht aufser dem Product selbst dessen Additionsproduct mit Piperidin, $C_{15}H_{20}N_2O_4$, weifses Pulver vom Schmelzp. 134°. Mit Benzylamin bildet es einen bei 76° schmelzenden Körper der Zusammensetzung $C_{15}H_{13}NO_2$, der sich durch verdünnte Salzsäure leicht in Piperonal und Benzylamin spalten läfst. Der Körper ist demnach das Condensationsproduct der beiden Componenten und hat die Constitution $(CH_2O_2)-C_6H_3.CH:N.CH_2.C_6H_5$. Mit Hydroxylamin entsteht der Körper $C_8H_7NO_3$, Schmelzp. 110 bis 112°, der sich mit verdünnter Salzsäure in Piperonal und Hydroxylamin zersetzt. Der Körper $C_{10}H_9NO_4$ dürfte daher Piperonyl-β-nitropropylen, $CH_2O_2.C_6H_3.CH:C(NO_2)CH_3$, sein. *Ldt.*

Ch. Moureu. Safrol et Isosafrol. Synthèse de l'isosafrol [2]). — Zum Beweise der Constitution des Safrols, $CH_2{<}^{O}_{O}{>}C_6H_3.CH_2.CH:CH_2(1,2,4)$, resp. des Isosafrols, $CH_2{<}^{O}_{O}{>}C_6H_3-CH_2:CH-CH_2(1,2,4)$, versuchte Verfasser die synthetische Darstellung des Safrols aus Methylenpyrocatechin nach Analogie des Methyleugenols aus Veratrol. Der Versuch führte zu keinem Resultat, dagegen gelang die Synthese des Isosafrols. Die Methylenhomocaffeïnsäure, $CH_2{<}^{O}_{O}{>}C_6H_3.CH:C{<}^{COOH}_{CH_3}$, wurde nach der Reaction Perkin aus Piperonal, Propionsäureanhydrid und trockenem Natriumpropionat dargestellt als Nadeln vom Schmelzp. 198 bis 199°.

[1]) Gazz. chim. ital. 26, I, 7—12. — [2]) Compt. rend. 122, 792—795.

Bei 210° entweicht Kohlensäure, ein Theil geht unzersetzt über, der Rest verharzt. Die Destillation im Vacuum liefert dasselbe Resultat. Es tritt schwacher Geruch von Isosafrol auf, doch sind die Mengen zu gering, um es zu identificiren. Auch Eykmann gelang es unter diesen Umständen nicht, den Körper in beträchtlicher Menge zu erhalten. Nimmt man jedoch die Zersetzung der Methylenmonocaffeïnsäure im Perkin'schen Reactionsgemisch selbst vor, so verhindert das überschüssige Propionsäureanhydrid die Verharzung des Isosafrols. Man kocht also das Reactionsgemisch vier bis fünf Stunden am Rückflufskühler, giefst die Masse in Wasser, kocht auf und decantirt den Niederschlag, der ein rothgelbes Oel abscheidet, das fast nur Isosafrol ist. Getrocknet, nochmals rectificirt, geht es bei 248,5 bis 250,5° über Analyse, Dichte und Brechungsindex identificiren es als Isosafrol; mit Permanganat oxydirt liefert es Piperonylsäure und mit Chromsäuregemisch Piperonal und Aldehyd, mit Brom in Schwefelkohlenstoff geht es in Tribromisosafrol vom Schmelzp. 109 bis 110° über. Isosafrol ist demnach unzweifelhaft Propenylmethylenbrenzcatechin, $CH_2<^{O}_{O}>C_6H_3.CH:CH.CH_3(1,2,4)$. *Ldt.*

Fr. Brüggemann. Ueber Derivate des Veratrol[1]). — Veratrol liefert in Tetrachlorkohlenstofflösung durch Uebersättigen mit Chlor unter Erwärmung das Tetrachlorveratrol, aus Alkohol weifse Nadeln vom Schmelzp. 88°. Mit concentrirter Schwefelsäure erhitzt liefert es Tetrachlorguajacol vom Schmelzp. 185 bis 186°. Brom liefert unter gleichen Bedingungen nur das Dibromveratrol vom Schmelzp. 92 bis 93°, das mit dem von Merk gefundenen isomer ist. Das Tetrabromveratrol entsteht durch Eintragen von Brom in die concentrirte schwefelsaure Lösung des Veratrol. Krystallisirt aus Aether in weifsen Nadeln vom Schmelzp. 118°. Die Ueberführung beider Bromderivate in die des Guajacols mit Schwefelsäure gelang nicht. Dijodveratrol bildet sich beim Eintragen von Jod und Quecksilberoxyd in alkoholische Veratrollösung. Weifse Nadeln vom Schmelzp. 125° aus Alkohol. Salpetersäure vom spec. Gewicht 1,45 in die kalte concentrirte schwefelsaure Lösung des Veratrol eingetragen liefert ein Dinitroveratrol vom Schmelzp. 127 bis 128°. Mononitroveratrol bildet mit Salpetersäure im Rohr ebenfalls ein Dinitroderivat, das trotz des gleichen Schmelzpunktes ein isomeres zu sein scheint, da es in Alkohol weniger löslich ist. Mononitroveratrol wird durch

---

[1]) J. pr. Chem. 53, 250—254.

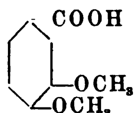
heifse concentrirte Schwefelsäure in eine Monosulfosäure übergeführt. Tri- und Tetranitroderivate konnten nicht erhalten werden. Mit Benzoylchlorid und Aluminiumchlorid liefert Veratrol mit oder ohne Lösungsmittel das Benzoylveratrol, $C_6H_3(OCH_3)_2 . COC_6H_5$, aus Alkohol weifse Nadeln vom Schmelzp. 99°. Dessen Phenylhydrazon bildet Nadeln und schmilzt bei 174°. Ein analoges Product mit Acetylchlorid wurde nicht erhalten. Guajacol liefert bei gleicher Behandlung nur den Benzoylester, $C_6H_4 OCH_3-O.CO.C_6H_5$, vom Schmelzp. 57°. Phenylsenföl und Aluminiumchlorid führen zum Thioanilid des Veratrols, $C_6H_3(OCH_3)_2 -CS.NHC_6H_5$, gelbe Nadeln vom Schmelzp. 159°. Oxydation mit alkalischem Ferricyankalium giebt wahrscheinlich $C_6H_3(OCH_3)_2 -C\genfrac{}{}{0pt}{}{\lessgtr N}{\lessgtr N}\!\!>C_6H_4$ vom Schmelzp. 132°. Jod entschwefelt in alkoholischer Lösung unter Bildung des Anilids der Veratrumsäure $C_6H_3(OCH_3)_2CONHC_6H_5$, weifse Nadeln vom Schmelzp. 154°. Durch Verseifung mit Sodalösung im Rohr bei 230° bildet das Thioanilid Anilin, Schwefelwasserstoff und Veratrumsäure. *Ldt.*

Ausonio de Gaspari. Alcuni nuovi derivati del Veratrol[1]. — Leitet man in in Essigsäure gelöstes Veratrol mit Luft verdünnte Bromdämpfe ein, so erhält man ein Monobromveratrol. Die Lösung bleibt farblos und das beim Krystallisiren ausfallende Oel enthält etwas Dibromderivat vom Schmelzp. 92°, von dem das Monoderivat mit Wasserdämpfen abgetrieben wird. Es siedet bei 254,5 bis 256°. Die Ausbeute beträgt 85 Proc. Sein Nitroderivat bildet sich mit Salpetersäure vom spec. Gewicht 1,36 als gelbe Nadeln vom Schmelzp. 124,5 bis 125°. Mit einem Gemisch von Schwefelsäure und rauchender Salpetersäure erhält man das Dinitrobromderivat vom Schmelzp. 113 bis 114°. Löst man Veratrol in kalter concentrirter Schwefelsäure, läfst 24 Stunden stehen und erwärmt dann eine halbe Stunde auf dem Wasserbade, so erhält man nach Verdünnen und Versetzen mit Baryt das Bariumsalz der Sulfosäure als rhombische Tafeln mit 4 Mol. Krystallwasser. Das Bleisalz krystallisirt ebenfalls mit 3 Mol. Wasser in denselben Formen. Die freie Säure ist ziemlich flüchtig mit Wasserdämpfen und daher schwer zu erhalten. Sie krystallisirt aus verdünntem Alkohol in Nadeln mit 2 Mol. Wasser. Sie zersetzt sich oberhalb 100°. Das Bromderivat wie die Sulfosäure geben durch die Kalischmelze ein Product vom Schmelzp. 135°. Mangel an Substanz verhinderte weitere Untersuchung,

[1] Accad. dei Lincei Rend. 5, I, 396—401.

doch lag wahrscheinlich Oxyhydrochinon vor, so dafs das Veratrol in der Stellung 4 substituirt ist. Erwärmt man das wasserfreie Barytsalz der Sulfosäure mit Phosphorpentachlorid auf 50° und fügt dann nach Erkalten Ammoniak zu, so bildet sich unter heftiger Reaction das Amid der Sulfosäure, das aus Wasser in Nadeln vom Schmelzp. 136,5 bis 137,5° mit 2 Mol. Wasser krystallisirt. Es ist in organischen Lösungsmitteln wenig löslich. Mit Anilin an Stelle von Ammoniak erhält man das Sulfoanilid vom Schmelzp. 130,5 bis 131,5, ebenfalls 2 Mol. Wasser enthaltend. Es ist wenig in Wasser, gut in den meisten organischen Lösungsmitteln löslich. Das Sulfoamid liefert mit Acetylchlorid in der Wärme das Acetamid als Nadeln aus verdünntem Alkohol vom Schmelzp. 140 bis 141°. *Ldt.*

Ch. Moureu. Sur la vératrylamine [1]). — Läfst man auf Veratrol, o-$C_6H_4(OCH_3)_2$, in der Kälte Salpetersäure einwirken, so erhält man der Hauptsache nach Mononitroveratrol vom Schmelzp. 95 bis 98°. Die Reduction wird mit Zinn und Salzsäure in der Kälte eingeleitet und schliefslich auf dem siedenden Wasserbade vollendet. Das Zinndoppelsalz wird zersetzt, nach Entfernung von Zinn ammoniakalisch gemacht und das Veratrylamin ausgeäthert; man reinigt durch Krystallisation aus Aether oder durch Vacuumdestillation. Blättchen vom Schmelzp. 85 bis 86°, Siedep. unter 22 mm Druck bei 174 bis 176°. Die weifse Farbe wird an der Luft bald verändert. Das Chloroplatinat schmilzt unter Zersetzung bei 220°, das Benzoylderivat bei 177°. Ueber das Diazoderivat wurde das Amin in Bromveratrol übergeführt, eine ölige Flüssigkeit, die leicht mit Wasserdampf übergeht und bei 250 bis 254° siedet. Um die Stellung der Amidogruppen zu entscheiden, wurde bei Gegenwart von Kupfercyanür diazotirt und so ein Cyanveratrol, feine weifse Nadeln aus Aether, Schmelzp. 67 bis 68°, erhalten. Die daraus nach dem Verseifen erhaltene Veratrolcarbonsäure, welche bei 179° schmilzt, ist identisch mit der von Garelli [2]) erhaltenen Säure der Constitution:



Demnach besitzt das Amin die Constitution 1-Amino-3, 4-methoxybenzol. Versuche, das Bromveratrol durch Einwirkung von Allyljodid in Eugenol überzuführen, mifslangen. *Mr.*

[1]) Compt. rend. 122, 477—479. — [2]) Gazz. chim. ital. 20, 700.

F. Henrich. Ueber zwei Modificationen des Mononitrosoorcins [1]). — Verfasser fand, dafs das Mononitrosoorcin in zwei Modificationen existirt, welche schon früher beschrieben, aber als verschieden nicht erkannt wurden. Nach Krämer [2]) bildet dasselbe, aus verdünntem Alkohol krystallisirt, „kleine dunkelrothe Prismen, welche ohne zu schmelzen bei 110° sich schwarz färben", nach Nietzki und Maekler [3]) „gelbe Nadeln, welche sich aus Alkohol krystallisiren lassen und bei 157° unter schwacher Verpuffung schmelzen". Durch Zersetzung des Mononitrosoorcinkaliums in heifser wässeriger Lösung (1 : 10) mit kochender verdünnter Schwefelsäure (1 : 3) wird die rothe Modification (β-Mononitrosoorcin) erhalten, durch Fällung der mit Eis gekühlten wässerigen Lösung mit kalter verdünnter Schwefelsäure die gelbe (α-)Modification. Die rothe Modification ist labil und geht unter den verschiedensten Umständen in die stabile, gelbe über. Glatt gelingt die Umlagerung, wenn man einen heifsen Luftstrom über den rothen Körper leitet. Löst man β-Nitrosoorcin in concentrirter Schwefelsäure und versetzt mit Wasser, so fällt α-Nitrosoorcin nieder. Abgesehen von dem Umwege über ein Alkalisalz gelingt die Umlagerung des gelben Productes in das rothe durch Abdampfen einer Lösung der α-Modification in irgend einem organischen Lösungsmittel, das unter 100° siedet, am besten Aceton, auf dem Wasserbade. Der rothe Körper scheint im Allgemeinen etwas leichter löslich zu sein als der gelbe. Bemerkenswerth ist die Thatsache, dafs durch Lösen und Auskrystallisiren der einen oder anderen Modification stets eine theilweise Umlagerung erfolgt. Im Uebrigen verhalten sich α- und β-Mononitrosoorcin vollständig gleichartig. Aus beiden Isomeren entsteht dasselbe einheitliche Acetylderivat, welches bei 115° zu sintern beginnt und bei 119 bis 120° schmilzt. *Th.*

C. Councler. Ueber Producte der Condensation von Phloroglucin mit Zuckerarten und Aldehyden [4]). — Das aus Lävulose und Phloroglucin erhaltene Condensationsproduct erhält man leicht durch Einleiten von Salzsäure in das salzsaure Gemisch molekularer Mengen beider Körper. Ein Versuch, die Constitution dieses Körpers, $C_{36}H_{34}O_{17}$, durch Condensiren von Oxymethylfurfurol mit Phloroglucin zu ergründen, führte nicht zum Ziel. Das durch Condensation von Lävulose mit Oxalsäure erhaltene Oxymethylfurfurol nämlich condensirt sich mit Phloroglucin und zwar

[1]) Ber. 29, 989—993. — [2]) Ber. 17, 1883. — [3]) Ber. 23, 723. — [4]) Chemikerzeit. 20, 585—586 und 599.

2 Mol. mit 2 Mol. zu $C_{24}H_{18}O_9$, einem braunrothen, ziemlich beständigen Körper, anstatt wie gehofft zu $C_{12}H_{12}O_9$, der dann aus 3 Mol. $-H_2O$ in Lävulosephloroglucid, $C_{36}H_{34}O_{17}$, überginge. Behandeln mit Bromwasser bildet $C_{36}H_{23}Br_{11}O_{17}$, einen rothbraunen, zersetzlichen Körper, Chlorwasser liefert ein um 2 Cl Atome reicheres Product, das sich sehr schwer trocknen läſst und leicht Chlor abgiebt. Das Phloroglucid ist übrigens sehr schwer chlorfrei zu erhalten; der Chlorgehalt verursacht wahrscheinlich auch die immer zu beobachtende Bildung des Anhydrids, $C_{72}H_{66}O_{33}$. Sorbinose bildet ein analoges Sorbinosephloroglucid. Auch dieses wurde nicht ganz chlorfrei erhalten und ging ebenfalls gleich in das Anhydrid über, das kohlenstoffreicher als das entsprechende aus Lävulose ist: $C_{72}H_{62}O_{31}$. Obgleich Lävulose wie Sorbinose mit Oxalsäure Furolderivate liefert, lieſsen sich aus ihren Phlorogluciden keine entsprechenden Körper bilden. Furol läſst sich übrigens neben Oxymethylfurol nicht durch Phloroglucin bestimmen, da beide Körper gefällt werden. Mit gesättigten Aldehyden reagirt Phloroglucin noch leichter. Es bilden sich verschieden nüancirte rothe, nicht krystallisirbare Körper, die meist keinen Schmelzpunkt haben, sondern sich oberhalb 160° zersetzen. Sie sind in Wasser fast unlöslich, in Alkohol und concentrirter Schwefelsäure leicht löslich. Sie bilden sich nach der allgemeinen Gleichung:

$$m\,C_nH_{2n}O + (m+1)\,C_6H_6O_3 = m\,H_2O + C_{6+m(n+6)}H_{6+2m(n+2)}O_{3(m+1)}.$$

Die Reaction läſst sich leicht zur Bestimmung von Phloroglucin in Pflanzen verwenden. *Ldt.*

D. Moldauer. Ueber zwei isomere Nitrosophloroglucindiäthyläther [1]). — Setzt man zu einem Gemisch von Kaliumnitrit und alkalischer Phloroglucindiäthylätherlösung bei 0° Eisessig zu, so scheiden sich bald ziegelrothe Krystalle aus, welche sich durch Behandeln mit Aether in darin lösliche dunkelrothe Blättchen (A) und darin unlösliche hellgelbe Nadeln (B) trennen lassen. Für die beiden isomeren Körper kann es sich nur darum handeln, ob die Nitroso- (resp. Oxim-)Gruppe in Ortho- oder Para-Stellung zur Hydroxylgruppe steht. Das Product (A), welches die gröſsere Masse bildet, schmilzt bei 117°. Aus der dunkelbraunen, alkalischen Lösung wird es durch Säuren unverändert ausgefällt. Sein Kalisalz bildet grüne Nadeln, das Silbersalz rothbraune Flocken. Beide, ebenso wie die Aethoxylbestimmung nach Herzig und Meyer, stimmen auf die Säure $C_{10}H_{13}NO_4$. Das Product (B) bildet in Aether unlösliche Nadeln vom Schmelzp. 192 bis

[1]) Monatsh. Chem. 17, 462—478.

195°, ist aber in seinen sonstigen Löslichkeitsverhältnissen dem (A)-Körper ganz analog. Sein Kalisalz ist blauviolett, sein Silbersalz grün. Jodäthyl wirkt auf die beiden Isomeren verschiedenartig ein. Während das Kaliumsalz des (B)-Körpers mit Jodäthyl glatt den Triäthyläther vom Schmelzp. 117 bis 118° bildet, entstehen aus dem (A)-Körper zwei Producte, die sich aus ihrer alkoholischen Lösung durch fractionirtes Fällen mit Wasser trennen liefsen. Der leichter lösliche Körper bildet rothe Krystalle vom Schmelzp. 106° und ist in Kalilauge unlöslich. Nach Analyse etc. liegt der Triäthyläther vor. Der schwer lösliche Körper bildet farblose, trikline Prismen vom Schmelzp. 60°, ist unlöslich in Wasser und Alkalien und zeigt die Nitrosoreaction nicht. Analyse und Molekulargewichtsbestimmung weisen auf die Formel $C_{12}H_{15}NO_3$. Die Substanz entsteht direct aus dem Diäther, da sich der Triäther nicht in dieselbe überführen läfst. Beide Aethylgruppen sind durch Jodwasserstoff abspaltbar, sind also an Sauerstoff gebunden. Wahrscheinlich liegt ein Pyridonderivat vor. Die Substanz ist schwach basisch und bildet ein Chlorhydrat und ein Chloroplatinat. Durch Reduction mit Zinnchlorür wird aus dem (A)-Körper eine Aethylgruppe eliminirt und die NOH- in die Amidogruppe übergeführt. Auch mit Phenylhydrazin bildet der (A)-Körper ein allerdings sehr zersetzliches Derivat. Jedenfalls sprechen alle angeführten Reactionen dafür, dafs der (A)-Körper das Orthoderivat ist. *Ldt.*

Raymond Vidal [1]) in Paris patentirte ein *Verfahren zur Darstellung substantiver schwarzer Farbstoffe*, darin bestehend, dafs man Schwefel auf o- oder p-Dioxybenzol in Gegenwart von Ammoniak oder Aminen der Fettreihe bei 180 bis 200° einwirken läfst. Man erhält Farbstoffschmelzen, die sich in Alkalicarbonaten oder Schwefelalkalien mit einer „charakteristischen flaschengrünen Färbung“ auflösen und ungebeizte vegetabilische Fasern in luft-, licht- und seifenechten, schwarzgrünen Nüancen färben. Durch Eisenchlorid oder Kaliumbichromat gehen die Färbungen in Schwarzblau über. *Ca.*

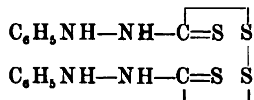
Im Anschlufs an das vorstehende Verfahren beschrieben die Société Anonyme des Matières colorantes et Produits chimiques de St. Denis und R. Vidal in Paris [2]) ein *Verfahren zur Darstellung substantiver schwefelhaltiger Farbstoffe*, darin be-

---

[1]) D. R.-P. Nr. 84632 vom 21. October 1893; Patentbl. 1896, S. 75 (Ausz.). — [2]) D. R.-P. Nr. 85330 vom 10. December 1893; Patentbl. 1896, S. 186 (Ausz.).

stehend, dafs man Schwefel in oder ohne Gegenwart von Alkalien auf p-Phenylendiamin oder auf p-Amidophenol bei 180 bis 210° während ungefähr zehn Stunden einwirken läfst. Das p-Diamin kann in diesen Schmelzen durch Azophenin, Indamine, sowie durch jede Azoverbindung ersetzt werden, aus deren Reductionsspaltung p-Diamine entstehen. Ebenso kann man an Stelle von p-Amidophenol das o-Amidophenol, sowie Oxyazobenzol, Azoxybenzol oder andere Azoverbindungen verwenden, die bei ihrer Spaltung jene Amidophenole liefern. Die so erhaltenen Farbstoffschmelzen sind in Alkalisulfiden und Carbonaten löslich und besitzen nebst der charakteristisch flaschengrünen Färbung ihrer Lösungen auch die vorstehend erwähnten Färbeeigenschaften. *Ca.*

M. Busch und Alfred Stern. Ueber die Einwirkung von Ammoniak und Aminbasen auf Disulfide [1]). — Läfst man Ammoniak oder Aminbasen auf Disulfide einwirken, so wäre die Bildung eines substituirten Hydrosulfamin neben der Bildung einer Mercaptan- resp. einer Thiosäure möglich. Phenyldisulfid und Benzyldisulfid blieben jedoch beim Erhitzen mit Anilin und Ammoniak fast unverändert. Dagegen scheint bei der Einwirkung dieser Reagentien auf Acyldisulfide die Reaction primär im gewünschten Sinne einzutreten. Jedoch zerfällt das gebildete Hydroacylsulfamin, $R-CO-S-NH_2$, spontan in Säureamid und Schwefel. Untersucht wurden Benzoyldisulfid und Phenylsulfocarbazinsäuredisulfid,

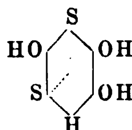


Ersteres ergab thiobenzoësaures Ammon und Benzanilid resp. Benzamid, letzteres Thiosemicarbazid und phenylsulfocarbazinsaures Ammon. *Mg.*

P. Genvresse. Beitrag zur Untersuchung aromatischer Disulfide [2]). — Diphenylendisulfid, $C_6H_4.S_2.C_6H_4$, wurde durch Einwirkung von Schwefelchlorid auf Benzol bei Gegenwart von Aluminiumchlorid dargestellt und alsdann im geschlossenen Gefäfs mit 7 Thln. rauchender Schwefelsäure von 60 Proc. Anhydridgehalt im Wasserbade, dessen Siedetemperatur durch Hinzufügen von Chlorcalcium gesteigert war, während eines Tages erhitzt. Beim Oeffnen des Gefäfses entwich in grofser Menge schweflige Säure, der Inhalt löste sich in Wasser vollständig mit weinrother

[1]) Ber. 29, 2148—2150. — [2]) Bull. soc. chim. [3] 15, 409—426.

Farbe. Die freie Schwefelsäure wurde mit Baryumcarbonat unter sorgfältiger Vermeidung jedes Ueberschusses an dieser Substanz neutralisirt. Das Filtrat wurde eingedampft und der Rückstand bei 170° getrocknet. Auf diese Weise erhält man eine harte, hygroskopische, schwarze Masse mit braunrothem Reflex, welche in jedem Verhältnifs in Wasser und Alkohol mit weinrother Farbe löslich ist. Sie besitzt die Zusammensetzung $C_6H(OH)_3S_2$ und das Molekulargewicht 178 (berechnet 188) und ist als *Trioxyphenylendisulfid* zu bezeichnen. Sie färbt Seide, Wolle und Baumwolle direct mit rother Farbe, deren Abstufungen von dem Gehalt des Bades an Farbstoff abhängig sind. Die Phenolnatur des Körpers wurde durch Darstellung der Baryumverbindungen erwiesen. Mit Carbonaten und anderen Metallsalzen geht der Farbstoff unlösliche Verbindungen ein. Bei Einwirkung von Aethyljodid in Gegenwart von Kaliumcarbonat entsteht ein kaliumhaltiger Körper. Beim Kochen mit Essigsäureanhydrid am Rückflufskühler liefert der Farbstoff ein Diacetat, beim Erhitzen mit derselben Substanz im geschlossenen Rohr auf 150° ein in Wasser ganz unlösliches Triacetat. In der Absicht, Azoverbindungen des Farbstoffes zu erhalten, wurde derselbe in wässriger Lösung auf aromatische Diazoverbindungen zur Einwirkung gebracht. Allein es bildeten sich hierbei die Additionsproducte der ursprünglich angewandten aromatischen Amine mit dem Farbstoff und zwar in dem Verhältnifs von 2 Mol. des Trioxyphenylendisulfids auf 1 Mol. Amin. Diese Producte sind wenig gut charakterisirte Körper, denen die Eigenschaft von Farbstoffen zukommt; ihre färbende Kraft scheint etwas stärker zu sein, als die des Trioxyphenylendisulfids. Es wurden dargestellt die Verbindungen mit Orthotoluidin, Metanitranilin und Anilin. Die Constitution des Trioxyphenylendisulfids kann am besten durch die Formel



ausgedrückt werden. Durch rauchende Salpetersäure wird das Diphenylendisulfid in *Diphenylendithionyl*, $C_6H_4<\frac{SO}{SO}>C_6H_4$, übergeführt. Dieses bildet feine Nadeln, welche bei 237° schmelzen. Es ist löslich in Benzol, Eisessig und concentrirter Salpetersäure und fast ohne Zersetzung destillirbar. Durch Behandeln mit Eisessig und Zinkstaub wird es in Diphenylendisulfid zurückverwandelt.

— *Dinitrodiphenylendisulfid*, $NO_2.C_6H_3<{S \atop S}>C_6H_3.NO_2$, entsteht bei Einwirkung von Chlorschwefel auf ein Gemenge von Nitrobenzol und Aluminiumchlorid in der Wärme. Dasselbe scheidet sich aus siedendem Alkohol in schönen, dem Kaliumpermanganat ähnlichen, dunkelvioletten Krystallen ab. Es ist in Wasser wenig löslich, färbt jedoch dasselbe schön violett; löslicher ist es in siedendem Alkohol, Benzol und Eisessig. Es schmilzt bei 112° und zersetzt sich beim Erhitzen auf 150°. — *Dimethyldiphenylendisulfid*, $CH_3.C_6H_3<{S \atop S}>C_6H_3.CH_3$, wurde nach angegebener Methode aus Toluol erhalten. Dasselbe ist bei gewöhnlicher Temperatur zähflüssig, siedet unter 15 mm Druck bei 248 bis 250°, ist unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol, Benzol, Toluol und Eisessig. Gewöhnliche Schwefelsäure nimmt es mit bläulichvioletter Färbung auf. Durch Chromsäure wird es in eisessigsaurer Lösung energisch oxydirt und in das *Disulfon*, $CH_3.C_6H_3<{SO_2 \atop SO_2}>C_6H_3.CH_3$, übergeführt, welches bei 184° schmilzt und von Eisessig, sowie von Schwefelsäure ohne Färbung gelöst wird. *Hr.*

F. Krafft und R. E. Lyons. Ueber Thianthren [Diphenylendisulfid] [1]). — Bei dem Versuche, Schwefel an das Diphenylselenid anzulagern, wurde bei stärkerem Erhitzen eine dauernde Entwickelung von Schwefelwasserstoff bemerkt. Diese Beobachtung gab Veranlassung, Phenylsulfid (28 g) mit 2 Atomen Schwefel (9,3 g) in Gegenwart von Selen als Schwefelüberträger bis zum gelinden Sieden der Mischung zu erhitzen. Hierbei entwich Schwefelwasserstoff. Nach etwa 30 stündigem Erhitzen wurde der Kolbeninhalt unter einem Drucke von 16 mm abdestillirt. Das unter 200° Uebergehende erstarrt theilweise und scheidet aus Phenyldisulfid bestehende Krystalle ab. Der zwischen 200 und 240° übergehende Rest erstarrt fast ganz zu einer nadligkrystallinischen Masse, welche beim Umkrystallisiren aus heifsem Alkohol lange, glänzende, blendend weifse Prismen vom Schmelzp. 157,5 bis 158,5° liefert. Wie A. Roos nachwies, wirkt Schwefel für sich allein schon substituirend auf das Phenylsulfid unter Bildung derselben Substanz, von welcher 20 bis 30 Proc. der nach der Gleichung $C_6H_5.S.C_6H_5 + 2S = (C_6H_4)_2S_2 + H_2S$ möglichen Menge erhalten wurden. Das zuletzt erwähnte Product schmilzt bei 158 bis 159° und siedet unter 15 mm Druck bei 210

[1]) Ber. 29, 435—442.

bis 211°, bei gewöhnlichem Druck bei 353 bis 354°, wo übrigens Zersetzung beginnt. Dieser Körper ist identisch mit dem von Stenhouse[1]) unter den Destillationsproducten des benzolsulfosauren Natrons aufgefundenen „Phenylensulfid“. Graebe[2]) gewann dieselbe Substanz aus Phenol und Schwefelphosphor und zeigte durch Dampfdichtebestimmung, dafs ihre Molekularformel $C_{12}H_8S_2$ ist. Von verschiedenen Forschern ist dieser Körper nach verschiedenen Methoden weiterhin erhalten worden, und es sei nur erwähnt, dafs die Synthese desselben durch Einwirkung von SCl_2 auf Benzol bei Gegenwart von Chloraluminium eine empfehlenswerthe Darstellungsweise darbietet. — Aus Toluol und Schwefeldichlorid wurde mit Hülfe der Chloraluminiumreaction von Kaschau ein in feinen, glänzenden Nadeln krystallisirendes, bei 117 bis 118° schmelzendes *Ditoluylendisulfid*, $CH_3.C_6H_3.S_2.C_6H_3.CH_3$, in geringer Ausbeute erhalten, welches vielleicht identisch ist mit dem von Jacobson und Ney[3]) aus Toluylendiazosulfid, $\overline{C_7H_6.S.N:N}$, dargestellten Disulfid. — Der dem Phenylenderivate verbliebene Name Diphenylendisulfid ist mehrdeutig. Die Bildungsweise desselben aus dem Phenylsulfid und aus dem Phenylendiazosulfid[4]) schliefsen die Möglichkeit aus, dafs die Verbindung als ein Abkömmling des Diphenylens, $-C_6H_4.C_6H_4-$, angesehen werden könne. Ihr chemisches Verhalten und ihre physikalischen Eigenschaften stellen sie in die Gruppe der dem Anthracen verwandten heterocyklischen Ringgebilde, $C_6H_4<\genfrac{}{}{0pt}{}{S}{S}>C_6H_4$, und es wird deshalb vorgeschlagen, für dieselbe die Benennung *Thianthren* einzuführen. — Durch Oxydation des Thianthrens mit Salpetersäure vom specifischen Gewicht 1,2 wird das *Thianthrendioxyd*, $C_6H_4<\genfrac{}{}{0pt}{}{SO}{SO}>C_6H_4$, in gelblichen Nadeln vom Schmelzp. 229° erhalten. Dasselbe wird durch Zink und Eisessig glatt zu Thianthren reducirt. Unter dem Einflufs hoher Temperatur, selbst schon bei der Schmelzwärme, verwandelt sich das Disulfoxyd in *Thianthrenmonosulfon*, $C_6H_4<\genfrac{}{}{0pt}{}{SO_2}{S}>C_6H_4$, vom Schmelzp. 279°, indem es eine Umlagerung oder partielle Selbstoxydation erleidet. Das Thianthrenmonosulfon geht beim Erwärmen mit 1 Atom Schwefel unter Bildung von Schwefeldioxyd in Thianthren über. — Durch Oxydation des Thianthrendioxyds mittelst Chromsäure in eisessig-

[1]) JB. f. 1868, S. 600. — [2]) JB. f. 1874, S. 410. — [3]) JB. f. 1889, S. 1369. — [4]) JB. f. 1889, S. 1368.

saurer Lösung erhält man das schon von Graebe dargestellte *Thianthrendisulfon* [1]), $C_6H_4<{SO_2 \atop SO_2}>C_6H_4$, vom Schmelzp. 321° (uncorr.), welches durch Erhitzen mit 2 Atomen Schwefel unter Bildung von 2 Mol. Schwefeldioxyd in Thianthren zurückgeführt werden kann. *Hr.*

F. Krafft und A. Kaschau. Ueber Selenanthren [2]). — Zur Darstellung des Selenanthrens erhitzt man in einer Kohlensäureatmosphäre 10 g Thianthrendisulfon, die man zuvor mit 5,7 g Selen sorgfältig verrieben hat, vorsichtig in einem Kölbchen über freier Flamme. Sobald die Reaction in Gang gekommen ist, verläuft sie ruhig weiter nach der Endgleichung: $C_6H_4.(SO_2)_2.C_6H_4 + 2\,Se = C_6H_4.Se_2.C_6H_4 + 2\,SO_2$. Nach etwa zweitägigem Erhitzen ist die Entwicklung von Schwefeldioxyd kaum noch wahrnehmbar. Unter 16 mm Druck wird nun das von 230 bis 248° Destillirende in die Vorlage übergetrieben, wo es als orangerothe Krystallmasse erstarrt. Das Destillat wird durch Waschen mit Alkohol und Krystallisation aus heifsem Eisessig oder Amylalkohol gereinigt. Das reine *Selenanthren*, $C_6H_4<{Se \atop Se}>C_6H_4$, bildet schöne, fast völlig farblose, flache Nadeln mit schief aufgesetzten Endflächen. Es schmilzt scharf bei 180 bis 181° und siedet unter 11 mm Druck bei 223°. Bei der Oxydation des Körpers durch Erwärmen mit Salpetersäure vom spec. Gewicht 1,4 auf 60 bis 70° bildeten sich schöne, farblose Prismen, welche bei 221° unter lebhafter Zersetzung schmelzen. Der schwierig auszuführenden Analyse zufolge ist die Substanz als ein Anlagerungsproduct von Salpetersäure an Selenanthren, $C_{12}H_8Se_2 + 2\,NO_3H$, zu betrachten. Aus diesem Salz kann die Base durch Digeriren mit Natronlauge abgeschieden werden. Man erhält so das *Selenanthrendioxyd*, $C_6H_4<{SeO \atop SeO}>C_6H_4$, als farblosen und krystallinischen Körper, welcher bei 270° unter lebhafter Sauerstoffentwicklung schmilzt und dabei gelb gefärbtes Selenanthren zurückläfst, welches nach dem Umkrystallisiren aus Eisessig den Schmelzp. 180° zeigt. Aehnlich dem Thianthren löst sich das Selenanthren in concentrirter Schwefelsäure mit prächtig blauer Färbung, welche auf Wasserzusatz wieder verschwindet. *Hr.*

---

[1]) Die Benennungen Thianthrenmonosulfon und Thianthrendisulfon erscheinen gegenüber der Bezeichnung Thianthrendioxyd nicht einwurfsfrei gebildet. — [2]) Ber. 29, 443—445.

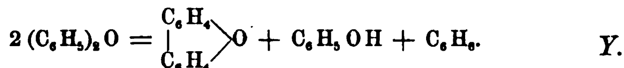
P. Genvresse. Sur le disulfure de trioxyphénylène, $C_6S_2H(OH)_3$ [1]). — Das vom Verfasser früher [2]) dargestellte Diphenylendisulfid ist auch von Krafft und Lyons [3]) erhalten und unter dem Namen Thianthren beschrieben worden. Bei der Gewinnung des Körpers aus Phenol, Schwefel und Aluminiumchlorid hat Verfasser als Nebenproduct einen noch nicht näher untersuchten, in den gebräuchlichen Lösungsmitteln unlöslichen Körper erhalten, der sich mit concentrirter Schwefelsäure rothviolett, mit rauchender Schwefelsäure von 30 Proc. Anhydridgehalt grün färbt. Das von Krafft und Lyons beschriebene Thianthrendioxyd ist mit der vom Verfasser Diphenylendithionyl genannten Substanz identisch. Während Krafft und Lyons annehmen, dafs im Diphenylendisulfid die Schwefelatome in o-Stellung stehen, sucht Verfasser seine Ansicht, dafs sie sich in m-Stellung befinden, durch die Darstellung des Hexamethyldiphenylendisulfids (aus Mesitylen, Schwefel und Aluminiumchlorid gewonnen) zu stützen. Dieser eine zähe, nicht krystallisirende Flüssigkeit bildende Körper siedet unter 15 mm Druck bei 275°. Er geht beim Behandeln mit Chromsäure in Eisessiglösung in das Disulfon, welches bei 300° noch nicht schmilzt und in Benzol, Eisessig und Alkohol löslich ist, über. Ueber das aus dem Diphenylendisulfid mit Schwefelsäure von 30 Proc. Anhydridgehalt erhaltene Trioxyphenylendisulfid (vgl. diesen JB., S. 1190), welches ein rother Farbstoff ist, der aus wässeriger Lösung durch Kochsalz abgeschieden wird, werden nähere Mittheilungen gemacht und Analysen des Natrium-, Baryum- und Silbersalzes angegeben. Mit Phtalsäureanhydrid (1 Mol.) zehn Stunden auf 200° erhitzt, lieferte das Trioxyphenylendisulfid (2 Mol.) einen nicht krystallisirenden, bei 185° schmelzenden, in Alkohol löslichen Körper von der Zusammensetzung $C_{20}H_8S_4O_7$, der aus seiner Lösung in Alkalien durch Säure gefällt wird. Die alkoholische Lösung färbt ungebeizte Baumwolle roth. *Th.*

C. Graebe und F. Ullmann. Ueber Bildung von Biphenylenoxyd aus Phenyläther [4]). — Aehnlich wie Fluorenon aus o-Aminobenzophenon entsteht Biphenylenoxyd aus o-Aminophenyläther. Seine Diazoverbindung ist sehr beständig und läfst sich mit kochendem Wasser nur sehr langsam zersetzen. Rasch geschieht dies beim Eingiefsen der Diazolösung in heifse 50proc. Schwefelsäure. Aus dem Reactionsgemisch wurde dann Biphenylenoxyd

---

[1]) Bull. soc. chim. [3] 15, 1038—1048. — [2]) Vgl. Seite 1189. — [3]) Vgl. Seite 1191. — [4]) Ber. 29, 1876—1877.

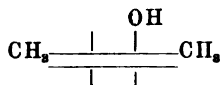
isolirt in einer Ausbeute von etwa 30 Proc., als Krystallschuppen vom Schmelzp. 80 bis 81° und Siedep. 287 bis 288°. Auch pyrogen konnte der Körper aus Phenyläther erhalten werden neben Benzol und Phenol. Auch hier erfolgt die Condensation unter gleichzeitiger Zerstörung eines Moleküls:



Y.

W. Vaubel. Ueber das Verhalten der Naphtole und Naphtylamine gegen nascirendes Brom [1]). — Nach dem Verfasser ist die Gehaltsbestimmung durch Einwirkung von nascirendem Brom gut anwendbar bei α- und β-Naphtylamin, bei β-Naphtol und den Naphtoläthern, nicht verwendbar dagegen wegen unsicherer Endreaction beim α-Naphtol. *Brom-β-naphtolmethyläther*, glänzend weifse Nadeln vom Schmelzp. 85°, und der *Bromäthyläther*, Blättchen, die bei 54° schmelzen, sind vom Verfasser neu dargestellt worden. *Mr.*

S. Cannizzaro e A. Andreocci. Sulla costituzione del dimetilnaftol proveniente della decomposizione degli acidi santonosi [2]). — Das *Dimethylnaphtol* aus santoniger Säure [3]), dem nach den bisherigen Untersuchungen die Formel

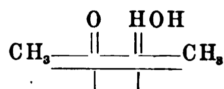


zugeschrieben wird, wurde nach dem früher [4]) beschriebenen Verfahren in gröfserer Menge dargestellt und aufs Neue untersucht. Es läfst sich im Kohlensäurestrom auch unter Atmosphärendruck ohne merkliche Veränderung destilliren. Siedep. 315 bis 316°. Es (10 Thle.) wird durch dreistündiges Erhitzen mit 24 Thln. geschmolzenem Natriumacetat, 16 Thln. Chlorammonium und 10 Thln. Eisessig im geschlossenen Rohre auf 270° in das entsprechende *Dimethylacetnaphtalid*, $C_{10}H_5(CH_3)_2NH.COCH_3$, übergeführt, das aus Alkohol in farblosen, zu Wärzchen vereinigten Nadeln vom Schmelzp. 219 bis 220° krystallisirt und in Wasser unlöslich, in Alkohol und Aether löslich ist. Das Acetylderivat wird erst durch mehrstündiges Erhitzen mit alkoholischer Alkalilösung auf 150 bis 180° verseift. Beim Eingiefsen in Wasser scheidet sich das *Dimethylnaphtylamin*, $C_{12}H_{13}N$, als bald er-

---

[1]) Zeitschr. anal. Chem. 35, 164—166. — [2]) Gazz. chim. ital. 26, I, 13—35. — [3]) JB. f. 1882, S. 972. — [4]) Gazz. chim. ital. 25, I, 452.

starrendes Oel aus, das durch Destillation mit Wasserdampf oder Umkrystallisiren aus Aether-Ligroin gereinigt wird. Es bildet lange opake Prismen, schmilzt bei 75°, siedet bei 333° (754 mm) und löst sich sehr leicht in Alkohol, Aether und Essigsäure; in Wasser ist es fast unlöslich, ertheilt ihm aber eine bläuliche Fluorescenz. Das *Sulfat* ist in Wasser wenig löslich, das *Chlorhydrat* bildet farblose, in Alkohol wenig lösliche Nadeln, das *Chloroplatinat*, $(C_{12}H_{13}N)_2H_2PtCl_6$, kleine orangegelbe Prismen, wenig löslich in Alkohol, noch weniger in Wasser. Durch Erhitzen mit Ameisensäure auf 140 bis 180° wird das *Formylderivat* in Nädelchen erhalten, die bei 175° schmelzen und sich in Alkohol wenig lösen. Durch salpetrige Säure wird das ursprüngliche Dimethylnaphtol zurückgebildet. — Das Dimethylnaphtylamin wird durch Erwärmen mit einer alkalischen Lösung von Kaliumpermanganat theils zu Azodimethylnaphtalin oxydirt, das sich zusammen mit dem Manganoxyd abscheidet, theils zu Phtalsäure, Oxalsäure und Essigsäure. Das Dimethylnaphtol giebt bei der Oxydation ebenfalls Phtalsäure. Hieraus folgt, dafs in beiden Verbindungen das NH_2 resp. OH an denselben Kern gebunden ist, wie die Methylgruppen, denn anderenfalls hätte Dimethylphtalsäure entstehen müssen. Das oben erwähnte *Azodimethylnaphtalin*, $[C_{10}H_5(CH_3)_2]N_2$, wird aus dem im Vacuum getrockneten Manganoxyd durch Ather ausgezogen. Es krystallisirt in orangerothen Nadeln, wenig löslich in kaltem, etwas leichter in warmem Aether, Alkohol, Eisessig; es schmilzt bei 253° und verflüchtigt sich dann in gelben Dämpfen. Durch successive Behandlung mit salpetriger Säure und Zinnchlorür in alkoholischer Lösung wird das Dimethylnaphtylamin in *1, 4-Dimethylnaphtalin*, $C_{10}H_6(CH_3)_2$, übergeführt, eine farblose Flüssigkeit vom Siedep. 262,5 bis 263° (742 mm), schwerer als Wasser und von normaler Dampfdichte. Mit *Pikrinsäure* in alkoholischer Lösung giebt es eine *Verbindung*, $C_{12}H_{12}, C_6H_3N_3O_7$, in langen orangegelben Nadeln vom Schmelzp. 139 bis 141°, wenig löslich in kaltem Alkohol, löslich in warmem Wasser unter allmählicher Zersetzung. Wird das Dimethylnaphtol in essigsaurer Lösung mit Chromsäure oxydirt, die man, in Eisessig gelöst, allmählich hinzufügt, so wird *Oxydimethylnaphtol*,



erhalten. Dieses krystallisirt aus Aether und Ligroin oder aus Essigester in harten Prismen, die zum triklinen System gehören.

$a : b : c = 0{,}8797 : 1 : 0{,}7877$. $A = 98^0\ 18'$, $B = 98^0\ 22'$, $C = 54^0\ 31'$. Beobachtete Formen (100), (001), (010), (110), (011), $(11\bar{1})$. Meist tafelförmig nach (100) oder (001), oder prismatisch nach (001). Winkel (100) : (001) = 79° 56′, (100) : $(0\bar{1}0)$ = 54° 8′, $(001 : 0\bar{1}0)$ = 84° 22′, $(0\bar{1}0) : (\bar{1}\bar{1}1)$ = 71° 36′, $(\bar{1}00 : \bar{1}11)$ = 73° 46′. Vollkommen spaltbar nach (001). Aus den Spaltungsblättchen tritt eine der optischen Axen aus und am Rande des Gesichtsfeldes die spitze Bissestrix. Dispersion der optischen Axen sehr stark: $\rho < v$. Doppelbrechung negativ, sehr stark. Die Krystalle lösen sich ein wenig in Wasser, leicht in den üblichen Lösungsmitteln. Sie schmelzen bei 104 bis 105° und destilliren unzersetzt. Die Lösung in Chloroform ist optisch inactiv. Die kryoskopische Molekulargewichtsbestimmung bestätigte die Formel $C_{12}H_{12}O_2$. Die Gegenwart der CO-Gruppe wird durch Bildung eines Oxims und eines Hydrazons (s. weiter unten) nachgewiesen; ein Phenolhydroxyd ist nicht vorhanden, wie die Unlöslichkeit in Kali beweist (durch längere Einwirkung desselben tritt jedoch Veränderung und Schwärzung ein), dagegen ein alkoholisches Hydroxyl, denn mit Essigsäureanhydrid entsteht ein zähes Acetylderivat, welches mit Kali wieder die ursprüngliche Substanz erzeugt. Durch Erwärmen der Verbindung $C_{12}H_{12}O_2$ mit Jodwasserstoff und Phosphor oder mit Zink und Salzsäure wird das Dimethylnaphtol regenerirt. Es wird darauf hingewiesen, dafs auch andere Derivate des an 2-, 3- oder β-β-dihydrirten Naphtalins leicht aus der alicyclischen in die aromatische Form zurückgehen, so die Gruppe $-CH_2-CH(NH_2)-$ des Santoninamins unter Abspaltung von Ammoniak in $-CH=CH-$ des Hyposantonins [1]) (s. auch weiter unten beim Oxim des Oxydimethylnaphtols). Das *Hydrazon des Oxydimethylnaphtols*, $C_{18}H_{18}N_2O = C_{10}H_5(CH_3)_2(OH)(N_2HC_6H_5)$, bildet sich bei etwa halbstündigem Erwärmen von 1 Thl. Oxydimethylnaphtol mit 0,6 Thln. Phenylhydrazin in verdünnt-essigsaurer Lösung und scheidet sich als rothes, beim Erkalten erstarrendes Oel aus. Aus einer Mischung von Aether und Ligroin krystallisirt es in langen, orangerothen, seideglänzenden Nadeln vom Schmelzp. 83 bis 84°, in Aether leicht löslich. Auch mit überschüssigem Phenylhydrazin wird derselbe Körper erhalten. Das *Oxim des Oxydimethylnaphtols*, $C_{12}H_{13}NO_2 = C_{10}H_5(CH_3)_2(OH)(NOH)$, wird erhalten, indem man zu einer auf 12 bis 16° erhaltenen wässerigalkoholischen Lösung von 1 Thl. Oxydimethylnaphtol allmählich

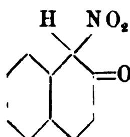
[1]) Gucci u. Grassi, JB. f. 1892, S. 2436.

3 Thle. Hydroxylamin und gleichzeitig so viel wässerige Kaliumcarbonatlösung zusetzt, dafs die Reaction stets neutral oder leicht sauer ist. Nach 24 Stunden scheidet sich das Oxim in glänzenden Blättchen ab, die Mutterlauge enthält Dimethylnaphtol. Durch Umkrystallisiren aus heifsem Aether wird es in kleinen, büschelförmig vereinigten Prismen erhalten, wenig löslich in kaltem Aether, die sehr schnell erhitzt bei 175° unter Zersetzung schmelzen, langsam erwärmt sich schon vorher zersetzen. Durch Erwärmen mit Essigsäureanhydrid wird ein *Acetylderivat des Oxims*, $C_{14}H_{15}NO_3$, erhalten, das aus Benzol umkrystallisirt und getrocknet bei 116 bis 117° schmilzt. Erwärmt man eine Lösung dieses Körpers oder des Oxims selbst in verdünnter Essigsäure, so färbt sie sich allmählich grün unter Umwandlung in das *2, 1, 4-Nitrosodimethylnaphtalin*, $C_{12}H_{11}NO = C_{10}H_5(CH_3)_2NO$. Schnell erhält man dasselbe durch Erwärmen einer gesättigten Lösung des Oxims in 90 proc. Essigsäure auf 50°; beim Erkalten scheidet es sich in feinen grünen Nadeln aus, die durch Umkrystallisiren aus Aether gereinigt, Atlasglanz besitzen, bei 99 bis 100° schmelzen und sich sehr leicht in Benzol, Aether, Ligroin und Alkohol lösen. In kalter essigsaurer Lösung wird es durch Zinkstaub zu dem oben beschriebenen Dimethylnaphtylamin reducirt, und auf letzteres reagirt es in alkoholischer Lösung unter Bildung desselben Azodimethylnaphtalins, das aus dem Dimethylnaphtylamin durch Kaliumpermanganat entsteht. Dieser Zusammenhang bestätigt die aufgestellten Formeln. Beim Erhitzen über den Schmelzpunkt oder besser beim Zusatz von alkoholischem Kali zu einer Lösung des Körpers in 99 proc. Alkohol verwandelt er sich unter allmählicher Gelbfärbung der Lösung in *Bisnitrosodimethylnaphtalin*, $C_{24}H_{22}N_2O_2$. Dieses scheidet sich innerhalb 12 Stunden als orangerother Niederschlag ab, der nach dem Filtriren und Auswaschen aus kochendem Alkohel fractionirt krystallisirt wird, um einen zweiten gelben Körper zu entfernen. Das Bisnitrosodimethylnaphtalin bildet glänzende, orangefarbene Nadeln vom Schmelzp. 174 bis 175° und ist polymer mit dem Nitrosodimethylnaphtalin (Molekulargewicht durch Siedepunktserhöhung der Benzollösung bestimmt). Es giebt mit Essigsäureanhydrid ein farbloses *Acetderivat*, $C_{24}H_{21}N_2O_2(C_2H_3O)$. Mit alkoholischer Kalilösung erwärmt, liefert es eine farblose Verbindung $C_{24}H_{20}N_2O$, die aus Alkohol in Warzen krystallisirt. *S.*

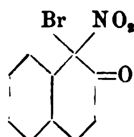
Henry E. Armstrong. Bemerkung über Nitrirungen [1]. —

[1] Chem. News 74, 301.

Während β-Naphtol bei Anwendung aller Vorsicht nur unter starker Harzbildung sich nitriren läfst, kann in nahezu theoretischer Ausbeute ein 1,2-Nitro-β-naphtol durch Nitriren von Brom-β-naphtol erhalten werden. Diese Thatsachen werden nach Armstrong dadurch erklärt, dafs im ersten Fall zunächst ein Additionsproduct, und hieraus ein Nitroketon von der Formel



erstände, welches sich weniger leicht, als das im zweiten Falle entstehende Product



in Nitronaphtol verwandeln liefse, da dem neben der Nitrogruppe stehenden H-Atom eine geringere Beweglichkeit zukäme, als einem Halogenatom an gleicher Stelle. *Mg.*

Henry E. Armstrong und A. W. Davis. 3'-Bromo-β-naphtol [1]. — Durch directe Einwirkung von Brom auf β-Naphtol entsteht nur 1,2-Bromnaphtol. Wenn man aber 1,3-Dibrom-β-naphtol unter 65° mit rauchender Jodwasserstoffsäure digerirt, erhält man 3'-Brom-β-naphtol in theoretischer Ausbeute. Geht man mit der Temperatur zu hoch, so erhält man eine Schmiere. Aus Benzol krystallisirt die Verbindung in farblosen Nadeln, die bei 127° schmelzen. Das Acetat schmilzt bei 103°. Beim Kochen mit Schwefelsäure entsteht eine unbeständige 3'-Brom-β-naphtol-1-sulfonsäure, denn sie giebt mit Brom 1,3'-Dibrom-β-naphtol und mit Salpetersäure 1-Nitro-3'-brom-β-naphtol. Beim Erhitzen mit überschüssiger Schwefelsäure auf 100° entsteht eine beständige Disulfonsäure. *v. Lb.*

W. A. Davis. Morphotropic relations of β-Naphtolderivatives [2]. — Hintze hat 1874 die Chor- und Bromnaphtalintetrachloride als Glieder einer morphotropen Reihe discutirt [3]. Der Verfasser hat daraufhin folgende Verbindungen untersucht:

---

[1] Chem. News 74, 301—302. — [2] Daselbst, S. 302—303. — [3] Poggend. Ann. 1874, S. 177.

	a : b : c
1, 2-Nitronaphtol, monoklin . . . . $\beta = 101^\circ 26'$	1,5755 : 1 : 1,1938
1, 2-Nitroäthoxynaphtalin, rhombisch	2,4897 : 1 : 1,1606
1, 2-Nitromethoxynaphtalin, triklin . . . . . $\alpha = 97^\circ 45'$ $\beta = 92^\circ 8'$ $\gamma = 88^\circ 27{,}5'$	0,9382 : 1 : 1,2088
1, 2-Nitrobenzylnaphtol rhombisch	0,4892 : 1 : 0,0532
1, 2-Acetamidomethoxynaphtalin, monoklin . . $\beta = 99^\circ 21'$	0,7999 : 1 : 0,7611
1, 3', 2-Nitrobromäthoxynaphtalin, triklin . . . $\alpha = 95^\circ 0'$ $\beta = 109^\circ 18'$ $\gamma = 80^\circ 15'$	1,4274 : 1 : 1,0265
1, 3', 2-Dinitromethoxynaphtalin, rhombisch .	? : 1 : 1,1826

Beim Uebergang der ersten vier in einander wechselt nur die Symmetrie, während das Verhältnifs der beiden Axen *c* : *b* fast constant bleibt. Die Abnahme der Symmetrie von dem Nitronaphtol zum Methyläther und ihre Zunahme beim Aethyläther finden nach dem Verfasser ihr Analogon beim Acetanilid und seinem Methyl- und Aethylderivat. Durch Brom in Stelle 3 wird Asymmetrie im Aethyläther bewirkt, während *b* : *c* sich fast gar nicht ändert. Der Sprung, der von dem triklinen Methyläther zum rhombischen Dinitroderivat führt, wird mit den Verhältnissen bei den Nitrophenolen verglichen. *v. Lb.*

Ed. Ehrmann [1]) berichtete über die „Fortschritte der Farbstoffindustrie in 1895", hauptsächlich auf Grund der einschlägigen deutschen Patente und Patentanmeldungen. Den Schlufs bildet eine übersichtliche Zusammenstellung der auf dem Gebiete der Amidonaphtole und Dioxynaphtaline erzielten Fortschritte. *Ca.*

E. Täuber und Fr. Walder. Zur Kenntnifs der p-Amidonaphtolsulfosäure [2]). — Die p-Amidosulfosäure besitzt als Azocomponente erhebliche Wichtigkeit. Verfasser haben den Beweis erbracht, dafs in ihr, wie vermuthet, 2-Amido-8-oxy-6-monosulfosäure zu sehen ist. Alkalinitrat führt die in weifsen Nadeln krystallisirende p-Säure ohne Nitrosirung durch etwaigen Ueberschufs in die gelbe Nadeln bildende Diazoverbindung über, die mit Alkali einen tiefblauen Farbstoff von gleicher Zusammensetzung mit dem Diazokörper, also ohne Stickstoffentwickelung liefert. *p-Diazonaphtolsulfosäure* geht in saurer Zinnchlorürlösung in die *Hydrazinsulfosäure* über, die in kaltem Wasser schwer löslich ist und am Licht sich röthet; mit Diazosalzen entstehen daraus Azofarbstoffe. Fehling's Lösung wird reducirt und dabei 1-Oxy-

[1]) Monit. scientif. [4] 10, 498—504, 789—799. — [2]) Ber. 29, 2267, 2270.

naphtalin-3-monosulfosäure gebildet. Aus dieser spaltet Natriumamalgam äufserst schwer die Sulfogruppe unter Bildung von α-Naphtol ab. *Mr.*

L. Cassella u. Co. in Frankfurt a. M. Verfahren zur Darstellung der α_1-Amido-α_3-naphtol-β_4-sulfosäure [1]). — Nach dem Verfahren des Patentes Nr. 67062 läfst sich auch die α_1-α_3-*Amidonaphtol*-β_4-*sulfosäure* [2]) durch Erhitzen der entsprechenden Diamidonaphtalinsulfosäure mit Wasser oder verdünnten Säuren gewinnen. Die Diamidonaphtalinsulfosäure kann durch Nitrirung und Reduction aus der α_1-β_4-Nitronaphtalinsulfosäure erhalten werden, wobei die neue Nitrogruppe in die α_3-Stellung eintritt. *Sd.*

Badische Anilin- und Sodafabrik in Ludwigshafen a. Rh. Verfahren zur Darstellung der α_1-Amido-α_4-naphtol-β_4-sulfosäure [3]). — Diese Säure kann als Nebenproduct bei der nach dem Verfahren des Patentes Nr. 77937 [4]) stattfindenden Reinigung der rohen Amidonaphtolsulfosäure des Patentes Nr. 62289 mittelst Kreide gewonnen werden, wobei die α_1-*Amido*-α_4-*naphtol*-β_4-*sulfosäure* ein nahezu unlösliches Kalksalz liefert. Aetzkalk führt nicht zum gewünschten Ziele, da unter diesen Umständen nur leicht lösliche Kalksalze entstehen. *Sd.*

Dahl u. Co. in Barmen. Verfahren zur Darstellung der α_1-Naphtol-α_2-sulfosäure aus α_1-Naphtoläther-α_2-sulfosäure [5]). — Die von P. Heermann [6]) als Naphtoläthersulfosäure bezeichnete einheitliche Monosulfosäure geht beim Erhitzen mit Natronlauge im geschlossenen Kessel leicht in die oben bezeichnete Naphtolsulfosäure über. *Sd.*

Kalle u. Co. in Biebrich a. Rh. Amidonaphtoldisulfosäure K [7]). — 1,5-Naphtalindisulfosäure wird mittelst rauchender Schwefelsäure bei Wasserbadtemperatur in die 1,3,5-Naphtalintrisulfosäure und diese durch Nitrirung und Reduction in die 1,4,6,8-Naphtylamintrisulfosäure übergeführt. Die Diazoverbindung dieser letzteren kann aus der wässerigen Lösung durch Kochsalz nicht gefällt werden. Man erhitzt die Naphtylamintrisulfosäure mit Aetznatronlauge und fällt die neue Säure als saures Natriumsalz aus der alkalischen Flüssigkeit durch Ansäuern mit

---

[1]) Patentbl. 2, 139; D. R.-P. Nr. 85058 vom 2. December 1894. — [2]) Patentbl. 1894, S. 218. — [3]) Patentbl. 2, 138; D. R.-P. Nr. 84951 vom 5. Juni 1894. — [4]) Patentbl. 1894, S. 1007. — [5]) Ber. 29, Ref. 933; D. R.-P. Nr. 88843. — [6]) J. pr. Chem. 49, 130. — [7]) Ber. 29, Ref. 811; Amer. Pat. Nr. 563382 vom 30. December 1895.

Salzsäure. Die erhaltene *8, 1, 4, 6-Amidonaphtoldisulfosäure* ist in Wasser leicht löslich, reagirt schneller in saurer Lösung mit Diazokörpern und giebt auch Azofarbstoffe mit röthlicherer Nüance als die H-Säure. *Sd.*

L. Cassella u. Co. in Frankfurt a. M. Verfahren zur Darstellung von α_1-β_3-Amidonaphtol-β_2-β_4-disulfosäure [1]. — Die α_1-β_3-Amidonaphtol-β_2-sulfosäure kann man durch Einwirkung von rauchender Schwefelsäure bei mittlerer Temperatur in die α_1-β_3-Amidonaphtol-β_2-α_3-disulfosäure überführen, welche sich bei längerem Erhitzen auf 140 bis 150° in schwefelsaurer Lösung in die isomere *α_1-β_3-Amidonaphtol-β_2-β_4-disulfosäure* verwandelt. Die neutralen und sauren Lösungen der Salze dieser neuen Säure fluoresciren rein grün, die alkalischen blau. Die Diazoverbindung der neuen Säure ist in Wasser leicht löslich und läfst sich durch Kochsalz aussalzen; mit Alkalien färbt sich dieselbe violett. Bei der Combination der neuen Säure mit Tetrazokörpern entstehen blaue Farbstoffe. *Sd.*

Farbenfabriken vorm. F. Bayer u. Co. in Elberfeld. Verfahren zur Darstellung einer α_1-α_4-Amidonaphtoltrisulfosäure [2]. — Die Naphtsultamtrisulfosäure [3] liefert beim Verschmelzen mit Alkalien eine *Trisulfosäure des α_1-α_4-Amidonaphtols*, welche auf werthvolle Azofarbstoffe verarbeitet werden kann. Die Lösungen der sauren Salze der neuen Säure fluoresciren violettblau, auf Zusatz von Alkalien grünblau. In den Lösungen der sauren Salze erzeugt Eisenchlorid eine grüne, Chlorkalk eine gelbe Färbung. Durch Diazotirung erhält man eine aussalzbare Diazoverbindung, deren Lösung durch Soda vorübergehend blau, dann braun gefärbt wird. *Sd.*

Actien-Gesellschaft für Anilin-Fabrikation in Berlin. Verfahren zur Darstellung der β_1-β_2-Diamido-α_4-naphtol-β_3-sulfosäure [4]. — Erhitzt man die beim Sulfoniren der Amidonaphtolmonosulfosäure R entstehende β_1-β_2-Amidonaphtoldisulfosäure mit Ammoniak unter Druck, und verschmilzt die entstandene β_1-β_2-Naphtylendiamindisulfosäure mit Alkalien, so entsteht glatt und frei von Isomeren die β_1-β_2-Diamido-α_4-naphtol-β_3-sulfosäure. Die freie Säure ist in Wasser und Alkohol unlöslich; ihre Alkalisalze lösen sich leicht in Wasser und zeigen dann eine schwache blauviolette Fluorescenz. Die neue Säure vereinigt sich mit Di-

---

[1] Patentbl. 2, 183; D. R.-P. Nr. 84952 v. 28. Juni 1894. — [2] Patentbl. 2, 72; D. R.-P. Nr. 84597 vom 7. August 1894. — [3] Patentbl. 1895, S. 884. — [4] Patentbl. 2, 361; D. R.-P. Nr. 86448 vom 27. April 1895.

azoverbindungen sowohl in saurer als in alkalischer Lösung, wobei verschiedene Farbstoffe entstehen; die Nüancen der in alkalischer Lösung erhaltenen Farbstoffe sind röther bezw. blauer als diejenigen der in saurer Lösung gebildeten. *Sd.*

P. Friedländer und H. Rüdt. Untersuchungen über isomere Naphtalinderivate[1]). — Verfasser haben 1, 3 - Amidonaphtol bei gewöhnlicher Temperatur mit 3 bis 4 Thln. Schwefelsäuremonohydrat bis zur vollständigen Lösung digerirt und die gebildete *1, 3 - Amidonaphtol - 4 - monosulfosäure*, $C_{10}H_5(NH_2)(OH)(SO_3H)$, durch Eingiefsen in Wasser abgeschieden. Wird dieselbe mit ca. 30 Thln. Wasser oder sehr verdünnter Schwefelsäure im Rohr ca. drei Stunden auf 120° erhitzt, so erhält man *1, 3 - Dioxynaphtalin* (*Naphtoresorcin*). Der Rohrinhalt wird mit Kochsalz gesättigt und das abgeschiedene Product umkrystallisirt. Die reine Verbindung schmilzt bei 124°, ist in der Wärme in Wasser, Alkohol und Aether leicht löslich, liefert beim halbstündigen Kochen mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat eine aus verdünnter Essigsäure in farblosen, derben Prismen krystallisirende Acetylverbindung vom Schmelzp. 56°. Mit Phtalsäureanhydrid und wasserentziehenden Mitteln giebt das Dioxynaphtalin ein schon bekanntes Naphtofluoresceïn, mit Nitrosodimethylanilin in essigsaurer Lösung einen rothvioletten Farbstoff, der mit concentrirter Salzsäure sich grün färbt. Die Azoderivate des 1, 3-Dioxynaphtalins sind durchgängig auffallend gelb gefärbt. Charakteristisch für das 1, 3-Dioxynaphtalin ist sein Verhalten gegen Natronlauge bei höherer Temperatur, es nimmt 2 Mol. Wasser auf und geht unter Abspaltung von Essigsäure in o - Toluylsäure über. Erhitzt man 1 Thl. Dioxynaphtalin mit 4 bis 5 Thln. Ammoniak $2^1/_2$ Stunden auf 130 bis 140°, so entsteht neben etwas alkaliunlöslichem 1, 3 - Naphtylendiamin das 3, 1 - Amidonaphtol. Kocht man Dioxynaphtalin mit überschüssigem Anilin, so erhält man nach Beseitigung des überschüssigen Anilins durch Destillation mit Wasserdampf das in weifsen Nadeln krystallisirende *Phenylamidonaphtol*, dessen alkalische Lösung beim Stehen an der Luft rothe Kryställchen von Naphtochinonanil abscheidet. Eine *1, 3-Dioxynaphtalin-6-monosulfosäure* haben Verfasser aus Amidonaphtolmonosulfosäure (D. R.-P. Nr. 82676) durch Erhitzen mit Wasser im Rohr auf 120° dargestellt. Die Azoderivate dieser Säure sind rein gelb bis gelbroth und geben die für 1, 3-Amidonaphtol charakteristische Farbenreaction bei der Reduction. *Tr.*

[1]) Ber. 29, 1609—1613.

Farbenfabriken vorm. F. Bayer u. Co. in Elberfeld. Verfahren zur Darstellung von Naphtoresorcin [1]). — Die Darstellung dieses Körpers geschieht in der Weise, dafs man die β_1-Amido-α_2-naphtol-α_4-sulfosäure oder die daraus beim Erhitzen mit Wasser auf 180 bis 210° zunächst entstehende Dioxynaphtalinsulfosäure (oder die Salze dieser Säuren) mit wasserhaltigen Mineralsäuren auf höhere Temperaturen erhitzt. Das *Naphtoresorcin* ist auch in Wasser sehr leicht löslich; es krystallisirt aus diesem in durchsichtigen, anscheinend sechsseitigen Blättchen oder Tafeln, die sich rosettenförmig schichten und bei 124° schmelzen. *Sd.*

Farbenfabriken vorm. F. Bayer u. Co. in Elberfeld. Verfahren zur Darstellung der α_1-β_2-Dioxynaphtalin-α_3-sulfosäure [2]). — Diese Säure, auch Naphtoresorcinsulfosäure genannt, kann man aus β_1-Amido-α_2-naphtol-α_4-sulfosäure durch Erhitzen mit Wasser auf höhere Temperaturen darstellen; hierbei wird die β-Amidogruppe durch eine Hydroxylgruppe ersetzt. Die Lösungen der neutralen Salze dieser Säure sind gelb gefärbt und zeigen eine grüne Fluorescenz. Beim Erhitzen mit verdünnten Mineralsäuren auf höhere Temperaturen entsteht das *Naphtoresorcin*. Bei der Combination der neuen Säure mit Diazobenzolchlorid entsteht ein gelber Farbstoff. *Sd.*

Farbenfabriken vorm. F. Bayer u. Co. in Elberfeld. Darstellung von α_1-β_2-Dioxynaphtalin-α_3-β_4-disulfosäure [Gelbsäure] [3]). — Behandelt man die β_1-Naphtylamin-α_2-α_4-disulfosäure C mit sulfirenden Agentien und verschmilzt die entstehende neue β-Naphtylamintrisulfosäure mit Alkalien, so gelangt man zu einer Amidonaphtoldisulfosäure, welche beim Erhitzen mit Wasser unter Ammoniakabspaltung glatt und rein die *Disulfosäure des Naphtoresorcins* [4]) liefert. *Sd.*

L. Cassella u. Co. in Frankfurt a. M. Verfahren zur Darstellung von Phenylamido-α-naphtolsulfosäuren [5]). — Die β_1-Amido-α_4-naphtol-β_2-β_3-disulfosäure läfst sich durch Erhitzen mit Anilin und salzsaurem Anilin auf 160° in eine *Phenylamidonaphtoldisulfosäure* überführen. Durch Neutralisiren der Reactionsflüssigkeit kann man das Dinatriumsalz der neuen Säure in Form schwach gelblich gefärbter Blättchen gewinnen. Die neutrale

---

[1]) Ber. 29, Ref. 726; D. R.-P. Nr. 87429. — [2]) Patentbl. 2, 165; D. R.-P. Nr. 85241 vom 10. Februar 1895. — [3]) Ber. 29, Ref. 1026; D. R.-P. Nr. 89242. — [4]) Ber. 28, Ref. 518; D. R.-P. Nr. 79054. — [5]) Patentbl. 2, 306; D. R.-P. Nr. 86070 vom 31. October 1895.

Lösung der Säure wird durch Chlorkalk braunroth, durch Eisenchlorid nicht gefärbt. Salpetrige Säure erzeugt eine in Wasser sehr leicht lösliche Nitrosaminverbindung. Mit Diazo- und Tetrazoverbindungen erzeugt die neue Säure werthvolle Farbstoffe. *Sd.*

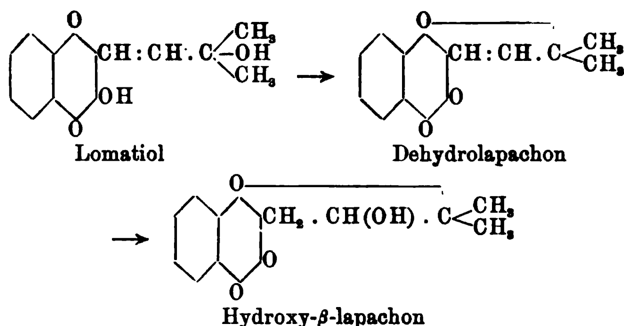
E. Froehlich. Verfahren zur Darstellung von Methylen-γ-amidonaphtolsulfosäure [1]). — Erwärmt man in Wasser suspendirte γ-Amidonaphtolsulfosäure mit Formaldehyd in Gegenwart von etwas Säure, so bildet sich in kurzer Zeit die *Methylen-γ-amidonaphtolsulfosäure*, $CH_2[NHC_{10}H_5(OH)SO_3H]_2$. Die freie Säure zeigt in ihrer wässerigen Suspension (ebenso wie die concentrirte wässerige Lösung ihres Natriumsalzes) eine starke Neigung zur Gallertbildung und ist nur durch Zugabe von Kochsalz in filtrirfähigen Zustand zu versetzen. Getrocknet bildet sie ein braunes Pulver. Sie soll zur Herstellung von Azofarbstoffen dienen. *Sd.*

Farbenfabriken vorm. F. Bayer u. Co. in Elberfeld. Verfahren zur Einführung der Methylsulfonsäuregruppe in aromatische Phenole [2]). — Wirkt Formaldehyd in Gegenwart von neutralen schwefligsauren Salzen in wässeriger Lösung auf Phenole ein, so tritt der Methylsulfonsäurerest $-CH_2SO_3H$ in das Molekül der letzteren ein. Versetzt man beispielsweise eine wässerige Suspension von β-Naphtol mit der wässerigen Lösung von Natriumsulfit (1 Mol.), fügt Formaldehyd (1 Mol.) hinzu und erwärmt längere Zeit am Wasserbade, so bildet sich die *Oxynaphtylmethylsulfonsäure*. Die nach diesem Verfahren hergestellten neuen Substanzen sollen als Antiseptica und für die Farbstofftechnik von Bedeutung sein. *Sd.*

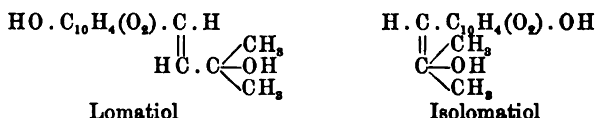
S. C. Hooker. Lomatiol [Hydroxyisolapachol] [3]). — Verfasser bestätigt die Ergebnisse, die Rennie [4]) bei der Untersuchung eines gelben Farbstoffes fand, der die Samenkerne zweier australischer Lomatiaarten umgiebt. Ein Vergleich zeigte, dafs das von Rennie daraus erhaltene Hydroxy-β-lapachon identisch ist mit dem vom Verfasser aus Dihydroxyhydrolapachol erhaltenen Producte. Den Uebergang des Lomatiols in Oxy-β-lapachon mittelst concentrirter H_2SO_4 erklärt Verfasser durch folgende Reaction:

---

[1]) Ber. 29, Ref. 932; D. R.-P. Nr. 88434. — [2]) Ber. 29, Ref. 724; D. R.-P. Nr. 87335. — [3]) Chem. Soc. J. 69, 1381—1383. — [4]) Trans. 95, 784.



Stereoisomer mit dem Lomatiol erscheint das durch Kochen mit siedender Kalilauge entstehende Isolomatiol:



Das Isolomatiol vermag dann leicht in das Dehydrolapachon überzugehen. *Mr.*

W. R. Orndorff und C. L. Blifs. Dianthranol, ein Dihydroxylderivat des Dianthracens [1]). — Die aus Lösungen von Anthranol in Benzol im directen Sonnenlichte sich ausscheidende Substanz [2]), welche sich auch aus alkalischen Lösungen von Anthranol bei Einwirkung der Luft abscheidet und ferner beim längeren Kochen von Lösungen des Anthranols in Xylol entsteht, hat das doppelte Molekulargewicht des Anthranols. Das Dianthranol schmilzt bei etwa 250° unter Zersetzung, ist fast unlöslich in Aether, leichter löslich in Aceton und sehr leicht löslich in Chloroform. Von Alkalien wird es selbst bei langem Kochen nicht gelöst und läfst sich dadurch leicht von Anthranol trennen. Durch Erhitzen mit Natriumacetat und Essigsäureanhydrid im Ueberschufs auf 180 bis 190° entsteht das bei 276 bis 279° schmelzende Diacetyldianthranol. Trotz der Unlöslichkeit in Alkalien scheinen also im Dianthranol zwei Hydroxylgruppen vorhanden zu sein. Verfasser halten folgende Formel für wahrscheinlich:



Th.

---

[1]) Amer. Chem. J. 18, 453—465; Ref. in Chem. Centr. 67, II, 249. — [2]) Chem. Centr. 67, I, 41; Amer. Chem. J. 17, 658—681.

Alkohole.

J. Biehringer. Ueber die Farbstoffe der Pyroningruppe[1]). — Verfasser hat die von den Farbenfabriken vorm. F. Bayer & Co. in Elberfeld und von A. Leonhardt & Co. in Mühlheim in die Technik unter dem Namen Pyronine eingeführten rothen, basischen Farbstoffe, welche auch theilweise von Möhlau und Koch[2]) schon wissenschaftlich bearbeitet wurden, einer eingehenden Untersuchung unterworfen. Die Aldehyde reagiren sehr leicht mit den dialkylirten m-Amidophenolen, theils schon beim directen Zusammengeben ihrer alkoholischen Lösungen, theils bei Gegenwart von Condensationsmitteln, wie Schwefelsäure oder Zinkchlorid. So entsteht[3]) aus 2 Mol. Dimethyl-m-amidophenol in alkoholischer Lösung und 1 Mol. Formaldehyd ohne Condensationsmittel das *Tetramethyldiamidodioxydiphenylmethan*, welches sich allmählich in krystallinischer Form abscheidet. Die Ausbeute entspricht 50 Proc. des angewandten Phenols. Die Verbindung löst sich leicht in Aceton, Alkohol, Aether, Benzol, schwer in Ligroin und schmilzt bei 178°. Aus der Lösung in concentrirter Salzsäure scheidet sich ein *Bichlorhydrat* in Form sechseckiger Tafeln aus, dessen *Platinsalz* ebenso krystallisirt. Das *Zinkchloriddoppelsalz* bildet sternförmig gruppirte Nadeln, das *Sulfat* rautenförmige Krystalle. Der Phenolcharakter liefs sich zwar an der Löslichkeit in Alkalien erkennen, aber ein Kaliumsalz oder Methyläther konnte nicht erhalten werden. Nach der Schotten-Baumann'schen Reaction entstand ein *Benzoylderivat*, das nach dem Umkrystallisiren aus sehr verdünnter Salzsäure als Chlorhydrat weifse Nadeln bildet, bei 72 bis 73° schmilzt, sehr hygroskopisch ist und sich an der Luft bläulich färbt. In der eisessigsauren Lösung des Benzoylderivates wird durch Bleisuperoxyd eine blaue Färbung hervorgerufen, die durch Alkalien zerstört wird. Bei der nicht benzoylirten Verbindung bleibt diese Reaction aus, woraus Verfasser folgert, dafs durch die Esterificirung die Wirkung der Hydroxylgruppen ausgeschaltet wird und nur diejenige der Dimethylamidogruppen bei der Bildung des blauen Körpers zur Geltung kommt. 2 Mol. Diäthyl-m-amidophenol condensiren sich in methylalkoholischer Lösung mit 1 Mol. Formaldehyd bei Gegenwart kleiner Mengen von Mineralsäuren[4]) zu *Tetraäthyldiamidodioxydiphenyl-*

[1]) J. pr. Chem. 54, 217—258. — [2]) Ber. 27, 2895. — [3]) Patentschrift von Leonhardt & Co., D. R.-P. Nr. 58955. — [4]) D. R.-P. Nr. 58955.

methan. Die Verbindung krystallisirt aus Weingeist, Benzol, Xylol in schönen Gebilden und schmilzt bei 168°. Gegenüber Säuren und Alkalien verhält sie sich wie die Methylverbindung. Die Aethylverbindung wird aus ihren Salzen durch Natriumacetat gefällt, die Methylverbindung nicht. Acetaldehyd vereinigt sich mit 2 Mol. Dimethyl-m-amidophenol zu *Tetramethyldiamidodioxydiphenyläthan.* Das Verfahren von Möhlau und Koch[1]) zur Darstellung dieser Verbindung hat Verfasser durch folgendes ersetzt: 28 g des Phenols wurden in 60 ccm Alkohol gelöst, hierauf mit 4,6 g Acetaldehyd und 6 ccm rauchender Salzsäure versetzt. Nach längerem Stehen bei gewöhnlicher Temperatur wurde die Mischung in Wasser gegossen und dann die zur Abstumpfung der Säure nöthige Menge Natriumacetat hinzugegeben. Der ausgefällte Körper wird nach wiederholtem Umkrystallisiren aus Weingeist unter Zusatz von Thierkohle in weifsen Prismen erhalten. Schmelzp. 167°. Die besprochenen Dioxyderivate wurden nach der Angabe von Leonhardt & Co.[2]) und P. Friedländer[3]) durch Eintragen in die fünffache Menge englische Schwefelsäure in ihre inneren Anhydride verwandelt. Durch Eingiefsen der Reactionsmasse in Eiswasser unter Lichtabschlufs und darauf folgendes Neutralisiren mit Natronlauge erhält man einen Niederschlag, dem man nach dem Trocknen durch Petroleumbenzin den Anhydrokörper entzieht. Das *Tetramethyldiamidodiphenylmethanoxyd* ist in den gebräuchlichen Lösungsmitteln leicht löslich, färbt sich aber am Licht, besonders directem Sonnenlicht, alsbald roth, schmilzt bei 116°. Die Salze der Verbindung sind mit Ausnahme des Pikrates in Wasser leicht löslich. Die Zinkchlorid- und Platinchloriddoppelsalze sind hergestellt worden. Die Anhydrobasen des Tetraäthyldiamidodioxydiphenylmethans und des Tetramethyldiamidodioxydiphenyläthans wurden nach demselben Verfasser dargestellt, konnten aber nicht in krystallisirtem Zustande erhalten werden. Oxydationsmittel führen das Tetramethyldiamidodiphenylmethanoxyd in den Farbstoff bezw. die Farbbase über. Giebt man eine benzolirte Lösung von Chloranil zur benzolirten Lösung der Anhydrobase, so fällt die Farbbase sofort als rother Niederschlag aus. In einer wässrig-salzsauren Lösung bewirkt Natriumnitrit die Oxydation zum Farbstoff. Aus der Reactionsflüssigkeit fällt Ammoniak die Farbbase als hellrothen, flockigen Niederschlag. Die Lösungen der Base in Alkohol, Aceton, Chloroform zeigen

[1]) Ber. 27, 2895. — [2]) Patentanmeldung L. 5765 vom 25. Juni 1889. — [3]) Fortschritte der Theerfarbenfabrikation, II, 63.

rothe Farbe und gelbe Fluorescenz; die Lösungen in Benzol, Schwefelkohlenstoff, Aether, Essigäther sind gelb gefärbt und fluoresciren nicht, ein Zusatz von Essigsäure bewirkt aber Röthung und Fluorescenz. Von Ligroin wird die Base in der Kälte mit rother Farbe aufgenommen, beim Erwärmen wird die Lösung hellgelb, beim Abkühlen aber wieder roth. Die wenig zur Krystallisation neigende Farbbase giebt zwei krystallisirende Chlorhydrate, ein Bichlorhydrat + 1 Mol. H_2O, Prismen mit stahlblauem Glanze, und ein Monochlorhydrat + $^1/_2$ Mol. H_2O, grünglänzende Krystalle. Das Platinchloriddoppelsalz leitet sich von dem beständigeren Monochlorhydrat ab. Bei der Bildung des Pyronins, wie bei der Abscheidung der Farbbase aus saurer Flüssigkeit mit Alkali, wie bei verschiedenen anderen Reactionen entsteht aus der Farbbase oder der Anhydrobase ein Nebenproduct, dessen farblose, ätherische Lösung auf Zusatz von Alkohol eine intensiv blaue Fluorescenz zeigt. Zur Herstellung dieses Körpers in gröfserer Menge verfuhr Verfasser wie folgt: 15 g Farbbase wurden direct in eine Lösung von 30 g Kaliumferricyanid, 45 g Kalihydrat und 1200 ccm Wasser unter Umrühren eingetragen und längere Zeit auf dem Wasserbade erwärmt. Das harzige Product wurde abfiltrirt, mit Natriumbisulfat ausgekocht, der Rückstand in Eisessig gelöst und aus dieser Lösung der fluorescirende Körper mit viel Wasser ausgefällt. Ausbeute etwa 10 Proc. der angewandten Farbbase. Die Verbindung krystallisirt aus Alkohol in gelblich gefärbten Prismen oder Nadeln, schmilzt bei 240 bis 242° und ist *Tetramethyldiamidoxanthon*. Das Chlorhydrat bildet gelbrothe Nadeln, das Platinchloriddoppelsalz ein ziegelrothes Pulver. Brom verwandelt das Xanthon in ein Tribromid, Zinn und Salzsäure reduciren es zu Tetramethyldiamidodiphenylmethanoxyd. Verfasser hat ferner in nachstehender Weise den experimentellen Beweis für die schon früher gemachte Annahme erbracht, dafs bei der Bildung der Pyronine der Eingriff des Formaldehyds in der p-Stellung zur Amidogruppe und in der o-Stellung zur Hydroxylgruppe stattfindet. Zunächst wurde die von Pinnow[1]) gegebene Vorschrift zur Darstellung des Tetramethyldiamidodiphenylmethans durch folgende ersetzt: 40 g Dimethylanilin wurden in 100 ccm Alkohol gelöst, mit 30 ccm concentrirter Salzsäure und dann mit 12,5 ccm 40 proc. Formaldehyd versetzt. Nach ein- bis zweitägigem Stehen wurde etwas erwärmt und hierauf die abgekühlte Lösung in eine kalte, concentrirte Lösung von Natriumacetat ein-

---

[1]) Ber. 27, 3166.

gegossen, wobei das Product in tafelförmigen Krystallen ausfällt; Schmelzp. 90 bis 91°. Bezüglich der Constitution dieser Verbindung stützt sich Verfasser auf die Mittheilungen von Hanhart [1]) und Michler [2]). Dieses Diphenylmethan wurde nun nach Pinnow [3]) und dem Patent von Gerber & Co. [4]) in viel englischer Schwefelsäure nitrirt und dieses Nitroproduct mit Zinn und Salzsäure zur Amidoverbindung reducirt. Zu derselben Amidoverbindung gelangt man durch Condensation von Dimethyl-m-phenylendiamin mit Formaldehyd bei Anwesenheit einer kleinen Menge Salzsäure. Durch Erhitzen dieser Amidoverbindung mit Salzsäure im Schiefsrohr auf 140° erhält man Tetramethyldiamidoacridin; Schmelzp. 181 bis 182°. Die Entstehung dieses Acridinderivates setzt aber die Di-o-Stellung beider NH_2-Gruppen zur CH_2-Gruppe voraus. Ferner stimmen die aus der Amidoverbindung dargestellte Dioxyverbindung und deren Anhydrid mit den aus Formaldehyd und Amidophenol dargestellten Körpern bezüglich ihrer Eigenschaften überein. Hiernach mufs das Tetramethyldiamidodioxydiphenylmethan als ein Di-p-amido-di-o-oxyderivat angesehen werden. Unter dieser Voraussetzung lassen sich dann auch die verschiedenen Reactionen dieser Verbindung leicht erklären. — *Ueber Rosamin.* Wie Formaldehyd so condensirt sich auch Benzaldehyd mit Dimethyl-m-amidophenol. Das Product krystallisirt aus Benzol in rosa Tafeln; Schmelzp. 176°. Die innere Anhydrisirung wurde durch Erwärmen mit concentrirter Schwefelsäure bewirkt, wobei aber die Anhydrobase gleichzeitig sulfurirt wurde. Die Sulfosäure geht durch Oxydation in den Farbstoff über. Den Standort der SO_3H-Gruppe nimmt Verfasser in dem Benzaldehydkern an, weil die Formaldehydpyronine bei der gleichen Behandlung keine Sulfosäuren geben. *Y.*

Karl Elbs. Die elektrolytische Oxydation des p-Nitrotoluols [5]). — Es wurde p-Nitrotoluol mit Eisessig, concentrirter Schwefelsäure und Wasser im bestimmten Mengenverhältnifs an einer Platinanode in Lösung gebracht, während die Kathodenflüssigkeit aus Schwefelsäure vom spec. Gew. 1,6 bis 1,7 bestand. Es gelang so bei Wasserbadtemperatur und unter bestimmten, weiteren Versuchsbedingungen aus 15 g p-Nitrotoluol, durchschnittlich neben 1 bis 2 g unverändert gebliebener Substanz, 7 g *p-Nitrobenzylalkohol*, 0,1 bis 0,5 g eines in Alkohol fast unlös-

[1]) Ber. 12, 681; JB. f. 1879, S. 417. — [2]) Ber. 9, 400, 716; JB. f. 1876, S. 494, 581. — [3]) Ber. 27, 3161. — [4]) Nr. 60505 vom 7. September 1889. — [5]) Zeitschr. Elektrochem. 2, 522—523.

lichen Körpers und etwas Harz zu erhalten. Aufserdem entstand etwas Nitrobenzylacetat. *Sch.*

Edwin Mackenzie. Dimethoxydiphenylmethan und einige seiner Homologen [1]). — Benzophenonchlorid, $(C_6H_5)_2CCl_2$, reagirt mit einer Auflösung von Natrium in überschüssigem Methylalkohol schon in der Kälte; hat aber die zuerst heftige Reaction nachgelassen, so kann sie auf dem Wasserbade zu Ende geführt werden. Die Masse wird schliefslich neutral und scheidet beim Erkalten neben NaCl schöne Krystalle von *Dimethoxydiphenylmethan*, $(C_6H_5)_2C(OCH_3)_2$, ab, welche, aus heifsem Methylalkohol umkrystallisirt, bei 106,5 bis 107° schmelzen. Es sind tafelförmige, rhombische Krystalle (Messung durch Hugh Marshall), leicht löslich in Aether, heifsem Methylalkohol, Aethylalkohol und Benzol, unlöslich in Wasser. Die Krystalle aus ätherischer Lösung sind an der Luft ziemlich beständig, verlieren aber im Exsiccator über Schwefelsäure bis über 20 Proc. an Gewicht, indem sie in Benzophenon und Methyläther zerfallen. Mit Wasserdampf flüchtig; Siedepunkt bei gewöhnlichem Druck 288 bis 290°. Wässrige Alkalilaugen wirken nicht zersetzend, Säuren dagegen sehr rasch. Molekulargewicht nach kryoskopischer Methode in Benzollösung wurde gleich 214,5 gefunden (Theor. 228). Die entsprechende *Aethyl*verbindung, $(C_6H_5)_2C(OC_2H_5)_2$, zuerst beim Versuch der Einwirkung von Benzophenonchlorid auf Dinatriummalonsäureester erhalten, wird ganz analog der Methylverbindung dargestellt. (Ausbeute 88 Proc. der berechneten Menge.) Monokline, meist tafelförmige Krystalle (Messung); Schmelzp. 51,5 bis 52°; Siedep. 294 bis 295°; unlöslich in Wasser, leicht löslich in Aether, Petroläther, heifsem Methyl- und Aethylalkohol. Zersetzt sich im Exsiccator neben Schwefelsäure in Benzophenon und Aether, ebenso mit verdünnten Säuren, auch mit Acetanhydrid. Molekulargewicht in Benzollösung 236,2 (Theor. 256). — Versuche, das *Diisopropoxyldiphenylmethan* darzustellen, sind erfolglos gewesen, dagegen entsteht das *Dibenzoxydiphenylmethan*, $(C_6H_5)_2C(OC_7H_7)_2$, analog den beiden ersten Verbindungen. Die Reaction mit Natriumbenzylat verläuft erheblich langsamer. Der Aether bildet nadelförmige Krystalle oder Prismen, schmilzt bei 104 bis 105°, siedet unter 40 mm bei etwa 305°. *Y.*

Farbwerk Mühlheim, vorm. A. Leonhardt & Co., D. R.-P. Nr. 84988. Verfahren zur Darstellung von Diäthyl-diamido-dioxyditolylmethan [2]). — Monoäthyl-m-amidokresol, $(C_6H_3CH_3.NHR.OH = 1.2.4)$, giebt bei der Condensation mit Formaldehyd unter

[1]) Chem. Soc. J. **69**, 985—993. — [2]) Patentschriften 1896, S. 138.

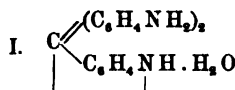
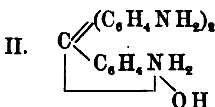
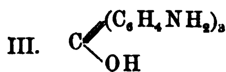
geeigneten Bedingungen Diäthyl-diamido-dioxy-ditolylmethan. Aus Spiritus Blättchen, Schmelzp. 169°; löst sich in Säuren und Alkalien unter Bildung von Salzen auf. *Y.*

Emil Votoček. Hydroxylirte Derivate des Tetramethyldiamidotriphenylmethans[1]. — Wird Michler's Keton (Tetramethyldiamidobenzophenon) mit Phenolen und überschüssiger concentrirter HCl mehrere Stunden im Wasserbade erhitzt, in Wasser gegossen, neutralisirt, mit Aether ausgeschüttelt und dieser verdunsten gelassen, so erhält man krystallisirte Leukobasen von Farbstoffen. Solche Leukobasen wurden erhalten mit Phenol, Brenzcatechin, Resorcin, Hydrochinon, Pyrogallol. Mit Chloranil und Essigsäure oder PbO_2 und Salzsäure oxydirt geben sie dichroitische Lösungen von Farbstoffen. Die Nüancen sind grün, grünlich blau, blau und violett. Die Acetylverbindungen der Leukobase geben bei Oxydation durchweg grüne Farbstoffe, welche durch Alkalien violett bis blau werden. Mit p-Amidophenol gelang die Condensation nicht. *Stl.*

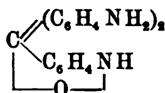
H. v. Georgievics. Zur Kenntnifs der gefärbten Rosanilinbasen[2]. — Zur Darstellung der farblosen Rosanilinbase verfährt Verfasser so, dafs er 1 g Rosanilinbase in etwas mehr als der theoretischen Menge HCl löst und mit 3 Liter Wasser zum Sieden erhitzt; dann wird ein geringer Ueberschufs von Alkali zugefügt und von etwas Flocken abfiltrirt; aus dem Filtrat scheiden sich so farblose Krystallblättchen ab, die man decantirt, auf dem Filter mit zunächst reinem, dann ammoniakalischem Wasser wäscht und auf poröse Thonplatten bringt. Nur so konnte die Base farblos erhalten werden; bei Abwesenheit von Alkali färbt sich die feuchte Base sofort roth, ebenso tritt diese Umwandlung bei mehrfachem Erhitzen mit Wasser ein. Die Angabe Rosenstiehl's, dafs die Färbung durch Carbonatbildung bedingt sei, beruht auf einem Irrthum, da die rothe Farbe auch in kohlensäurefreier Umgebung entsteht. Die Zusammensetzung entspricht genau der Carbinolbase. Colorimetrische Versuche haben ferner gezeigt, dafs salzsaures Rosanilin mit der rothen Base zwar gleiche Farbe, aber bedeutend gröfsere Intensität besitzt. Behandelt man die gefärbte Rosanilinbase weiter mehrfach mit heifsem Wasser, so geht sie in einen ebenfalls rothen Farbstoff über, der aber 2 At. Wasserstoff weniger enthält. Da die rothe Rosanilinbase bei 150° noch kein Wasser verliert, ist folgende Formel I. un-

[1]) Chem. Centr. 67, I, 544; Chemikerzeit. 20, Rep. 4. — [2]) Monatsh. Chem. 17, 4—13.

wahrscheinlich, dagegen dürfte die Auffassung als *Ammoniumbase*, Formel II., dem Verhalten Rechnung tragen:

I. 
II. 
III. 

Formel III. würde dann der Carbinolbase entsprechen, während Verfasser die wasserstoffärmere Verbindung als *Imidoxydform* folgendermafsen formulirt:



Mr.

Hugo Weil. Die Constitution der Farbbasen der Triphenylmethanreihe[1]). — In der Absicht, die chinoiden Farbbasen der Rosanilinfarbstoffe darzustellen, versetzte der Verfasser die kalten Lösungen der Rosanilin-, Violett- und Grünbase in 1 Mol. Salzsäure mit einem kleinen Ueberschufs von Natronlauge, wobei die Lösungen wie zuvor gefärbt blieben und nur eine geringe Abscheidung der gewöhnlichen Base eintrat. Dies Verhalten gleicht dem der quaternären Ammoniumsalze[2]). Die durch überschüssiges Alkali in der Hitze beobachtete Abspaltung des Säurerestes wird als Folge der Empfindlichkeit von Chinonen gegen Alkalien angesehen. Im Gegensatz zu v. Georgievics befindet sich Verfasser mit der Beobachtung, dafs der aus concentrirter Fuchsinlösung mit Alkali entstehende rothe Niederschlag niemals chlorfrei sei. Feuchtes Ag_2O entzieht der Farbstofflösung in der Kälte nur sehr langsam das Halogen, mit dessen Färbung auch die Färbung der Flüssigkeit verloren geht. Der Niederschlag enthält die gewöhnlichen Basen. Verfasser zieht aus diesen Versuchen den Schlufs, dafs in der verdünnten alkalischen Fuchsinlösung nicht eine gefärbte Farbbase, sondern das unveränderte Chlorhydrat enthalten ist, das als solches auch mit Natriumchlorid ausgeschieden werden konnte. *Stl.*

G. v. Georgievics. Erwiderung[3]). — Auf die Publication von H. Weil[4]) erwidert Verfasser unter Hinweis auf seine frühere Mittheilung[5]), dafs der Chlorgehalt des Rosanilinammoniumbase durch eine mechanische Beimengung von Natriumchlorid bedingt sei. *Stl.*

---

[1]) Ber. 29, 1541; vgl. Ber. 28, 205. — [2]) Ber. 26, 1788; 28, 1697. — [3]) Ber. 29, 2015. — [4]) Daselbst, S. 1541. — [5]) Monatsh. Chem. 17, 4—12.

Hugo Weil. Die Constitution der Farbbasen der Triphenylmethanreihe [1]). — In der Erwiderung der Mittheilungen von Georgievics [2]) hält Verfasser seine früher niedergelegten Angaben [3]) bezüglich der Zusammensetzung des Niederschlages, der aus concentrirter Fuchsinlösung mit der berechneten Menge Natronlauge in der Kälte entsteht, aufrecht. *Stl.*

W. Vaubel. Ueber den Zusammenhang zwischen Farbe und Constitution der Triphenylfarbstoffe [4]). — Verfasser nimmt in Folge einer Kritik, die R. Meyer in seinem Jahrbuch der Chemie an einer früheren Arbeit [5]) des Verfassers übt, Anlafs, seinen Standpunkt nochmals klar zu legen. Von experimentellen Belegen sind die Deductionen nicht begleitet. *Mr.*

T. Sandmeyer. Einflufs der Stellung der Sulfogruppe auf die Nüance und die Echtheit der Triphenylmethanfarbstoffe [6]). — Im Verlaufe der Untersuchung über die Sulfosäuren des Tetramethyldiamidodiphenylmethans gelangte Verfasser zu der Ansicht, dafs die Eigenschaften der Patentblaufarbstoffe bedingt sein mufsten durch die zum Methankohlenstoff benachbarte Stellung der Sulfogruppe. Von den verschiedenen zur Bestätigung dieser Ansicht dargestellten o-sulfirten Farbstoffen der Malachitgrünreihe zeichnete sich besonders der aus Tetramethyldiamidobenzhydrol und m-Sulfosäure des o-Toluidins erhaltene Körper durch den Dichroismus seiner Krystalle und durch einen sehr bitteren Geschmack aus. Die m-Derivate des Benzaldehyds, die zur Herstellung der Patentblaufarbstoffe verwendet werden, dienen demnach nur dazu, bei der Sulfirung die Sulfogruppe in die o-Stellung zu dem Methankohlenstoff einzuführen. Um nun den o-Sulfobenzaldehyd darzustellen, schien als Ausgangsmaterial die p-Nitro-toluol-o-sulfosäure geeignet. Dieselbe wird durch Schwefelsesquichlorid in schwefelsaurer Lösung direct in p-Amido-o-sulfobenzaldehyd übergeführt. Wie das Schwefelsesquichlorid wirken auch andere Schwefelverbindungen, so konnte aus dem p-Nitrotoluol mit einer Lösung von Schwefel in Aetznatron p-Amidobenzaldehyd erhalten werden. Bei der Entamidirung des p-Amido-o-sulfobenzaldehyd stellten sich jedoch Schwierigkeiten ein. Deshalb versuchte Verfasser die Strecker'sche Reaction auf o-Halogenbenzaldehyd anzuwenden. Bei zehnstündigem Erwärmen von o-Chlorbenzaldehyd mit neutralem Natriumsulfit im Autoclav bei 190 bis

---

[1]) Ber. 29, 2677. — [2]) Daselbst, S. 2015. — [3]) Daselbst, S. 1541. — [4]) J. pr. Chem. 53, 47—48. — [5]) Daselbst 50, 351. — [6]) Monit. scientif. [4] 10, 800.

200° entstand in der That der o-Sulfobenzaldehyd in einer solchen Reinheit, dafs derselbe direct zur Condensation verwendet werden konnte. Unter den zahlreichen, mit dieser Sulfosäure hergestellten blaugrünen Farbstoffen ist besonders das Condensationsproduct mit Aethylbenzylanilin, das im Handel unter dem Namen Erioglaucin erscheint, wegen seiner reinen Nüance erwähnt. *Stl.*

Ch. Friedel u. de Bechi. Bemerkung über ein Verfahren zur Synthese von Farbstoffen der Rosanilingruppe[1]). — Den Verfassern ist schon im Jahre 1884 gelungen, eine Synthese von Triphenylmethanfarbstoffen durch Einwirkung von CCl_4 auf tertiäre Amine bei Gegenwart von Aluminiumchlorid durchzuführen. *Mr.*

Gesellschaft für Chemische Industrie in Basel. D.R.-P. Nr. 84607. Triphenylmethanfarbstoffe aus Nitroleukobasen mittelst Elektrolyse[2]). — Nitroleukokörper der Triphenylmethanreihe, welche eine NO_2-Gruppe in Parastellung zur Methangruppe enthalten, werden bei Gegenwart von Säuren der elektrochemischen Reduction unterworfen. Verbindungen vom Typus $NO_2(4)-C_6H_4-(1)CHR_2$ gehen dabei in die Carbinole vom Typus $NH_2(4)-C_6H_4-(1)C(OH)R_2$ über, wobei R allgemein aromatische Radicale mit primären, secundären oder tertiären Amidogruppen oder mit OH-Gruppen vertritt. *Stl.*

Actiengesellschaft für Anilinfabrikation. D. R.-P. Nr. 88338[3]). Zur Darstellung violetter bis blauer Säurefarbstoffe kann in dem durch Patent Nr. 50782 und Zusatzpatent Nr. 73126 geschützten Verfahren der Dimethyl-p-amidobenzaldehyd durch den o-Chlordimethyl-p-amidobenzaldehyd ersetzt werden. *Stl.*

J. R. Geigy & Co. D. R.-P. Nr. 88085[4]). — Alkaliechte, blauviolette Farbstoffe werden dadurch erhalten, dafs man die durch Sulfurirung von Tetramethyldiamidodiphenylmethan erhältliche Monosulfosäure durch Oxydation in eine Hydrosulfosäure überführt, diese mit Dibenzylanilinmono- oder Dibenzylanilindi-sulfosäure condensirt und die entstandenen Leukosulfosäuren zu den Farbstoffen oxydirt. *Stl.*

J. R. Geigy & Co. D. R.-P. 89397. Farbstoffe der Malachitgrünreihe[5]). — Blaugrüne, alkaliechte Farbstoffe der Malachitgrünreihe werden dadurch erhalten, dafs man die o-Sulfosäure des Benzaldehyds mit alkylirten aromatischen Aminen (Dimethylanilin, Diäthylanilin) oder deren Sulfosäuren (Methylbenzylanilin-

---

[1]) Chem. Centr. 67, I, 594; Bull. Soc. ind. Mulhouse 1895, S. 239—242. — [2]) Patentschriften 1896, S. 75. — [3]) Zeitschr. angew. Chem. 1896, S. 673. — [4]) Daselbst, S. 673. — [5]) Daselbst, S. 738.

monosulfosäure, Aethylbenzylanilinmonosulfosäure) condensirt und die erhaltenen Leukosulfosäuren durch Oxydation in die Farbstoffe überführt. *Stl.*

Badische Anilin- und Sodafabrik. D. R.-P. Nr. 85199. Verfahren zur Darstellung gelber bis brauner phosphinähnlicher Farbstoffe aus Tetraamidotriphenylmethanderivaten [1]). — Beim Erwärmen von Tetraalkyldiamidobenzhydrolen mit m-Phenylen- oder m-Toluylendiamin in essig- oder salzsaurer Lösung oder beim Zusammenschmelzen jenes Hydrols mit salzsaurem m-Diamin entstehen Triphenylmethanbasen der allgemeinen Formel: $CH(C_6H_4NR_2)_2[C_6H_3(NH_2)_2]$. Dies sind amorphe Pulver, welche sich am Licht und der Luft bläulich färben, schmelzen auf dem Wasserbade, sind leicht löslich in Alkohol, Aether, Benzol und nur schwierig krystallisirt zu erhalten. Sie geben bei der Oxydation Farbstoffe der Rosanilinreihe. Sie wandeln sich beim Erhitzen mit salzsaurem m-Phenylen- oder m-Toluylendiamin auf 150 bis 160° in braungelbe Farbstoffe um, welche mit den Producten aus m-Amidophenylauramin nach Patentschrift 82989 übereinstimmen. Dieselben Farbstoffe entstehen in einer Operation, wenn man Tetramethyl- oder Tetraäthyldiamidobenzhydrol mit salzsaurem m-Phenylen- oder m-Toluylendiamin auf 150 bis 180° erhitzt. *Stl.*

J. R. Geigy & Co. D. R.-P. Nr. 87176. Verfahren zur Darstellung einer Sulfosäure der Malachitgrünreihe [2]). — Tetramethyldiamidobenzhydrol wird mit m-Toluolsulfosäure condensirt und die erhaltene Leukosulfosäure durch Oxydation in einen blaugrünen, alkalischen Farbstoff übergeführt, der die werthvolle Eigenschaft besitzt, bei Beleuchtung seine Nüance nicht zu ändern. *Stl.*

Read. Holliday & Sons und R. Holliday in Huddersfield. E. P. Nr. 2504 vom 5. Februar 1895 [3]). — Blaue Farbstoffe, die sich zum Färben und Drucken eignen, werden erhalten durch Erhitzen von Rosanilin mit einer Mischung aus p-Phenylendiamin und Anilin, oder α- oder β-Naphtylamin auf ca. 150° in Gegenwart von Benzoësäure oder einer anderen passenden organischen Säure, bis eine Probe die gewünschte Nüance zeigt. Die Schmelze wird nach dem Erkalten in Salzsäure und heifsem Wasser gelöst und der Farbstoff ausgesalzen. Lösen und Aussalzen wird wiederholt, bis der Ueberschufs der Amine entfernt ist. *Stl.*

Société anonyme des produits chimiques et matières colorantes de Saint-Denis [4]). Pat. Nr. 253325. Darstellung

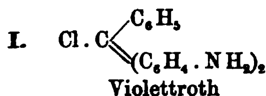
---

[1]) Patentschriften 1896, S. 185. — [2]) Ber. **29**, 715. — [3]) Daselbst S. 817. — [4]) Monit. scientif. [4] **10**, 134.

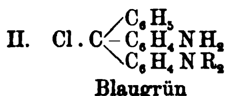
alkalischer, grünlichblauer Farbstoffe der Triphenylmethanreihe. — 10 kg Leukobase [Pat. 200133 [1])] werden mit 7,5 kg Chlornitrobenzolsulfosäure (1,4,2) und 30 kg Oxalsäure 10 Stunden auf 130 bis 140° erhitzt. Dann wird die Masse in Wasser, versetzt mit 10 kg Salzsäure, gegossen, filtrirt und mit Ammoniak gefällt. Die Base ist löslich in Benzol, wenig in Alkohol und Aether; zersetzt sich bei 170°. Mit Bleisuperoxyd und Salzsäure oxydirt liefert sie den Farbstoff als Chlorhydrat, der durch Kochsalz ausgesalzen wird. *Stl.*

Rosenstiehl [2]) weist darauf hin, dafs kein strenger Unterschied zwischen Salzen und Estern besteht, er wurde dazu veranlafst durch den Einwand von Tortelli, dafs doch Körper, in denen alles Chlor mit Silbernitrat quantitativ fällbar sei, unmöglich die von Rosenstiehl, z. B. bei den Fuchsinen, behauptete Constitution $(H_2NC_6H_4)_3{\equiv}C.Cl$ haben können. Verfasser führt dem gegenüber eine Reihe von Beispielen aus beiden Körperclassen an, die den Gesetzen nicht zu gehorchen scheinen und führt die Fällbarkeit des Fuchsinchlors auf die in wässeriger Lösung partiell eintretende hydrolytische Spaltung zurück. *Mr.*

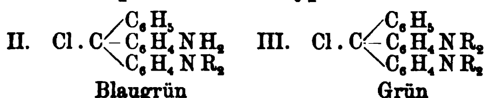
M. Prud'homme. Condensation d'hydrols et d'amines aromatiques en présence d'acide sulfurique concentré [3]). — Condensirt man p-Nitroamidobenzhydrol mit Benzylanilin, Dibenzyl- oder Benzyläthylanilin bei Gegenwart von concentrirter H_2SO_4, so erhält man violettrothe Farbstoffe, die sich von den mehr bläulichen, durch Condensation mit Salzsäure und Alkohol entstehenden unterscheiden, ebenso liefert p-Nitrodiäthylamidobenzhydrol blaugrüne Farbstoffe der p-Fuchsinreihe. Tetramethyldiamidobenzhydrol giebt mit den Componenten und concentrirter H_2SO_4 Leukobasen, die durch PbO_2 und Essigsäure reine, grüne Farbstoffe geben. Salzsäure und Alkohol führt zu violetten Farbstoffen mit blauem Stich. Die so erhaltenen Farbstoffe entsprechen den Typen:



Violettroth



Blaugrün



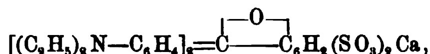
Grün

Ein Vertreter des bis dahin unbekannten Typus II. liefs sich aus p-Nitrodiäthylamidobenzhydrol und Benzol bei Gegenwart von concentrirter H_2SO_4 bereiten; das zuerst erhaltene p-Nitrodiäthylamidotriphenylmethan wird dann nach bekannten Methoden in den Farbstoff übergeführt. Verfasser kommt ferner auf die Ur-

[1]) Condensationsproducte des Tetramethyldiamidobenzhydrols mit p-Toluidin. — [2]) Bull. soc. chim. 15, 883. — [3]) Daselbst, S. 717—720.

sachen der verschiedenen Condensationen zu sprechen und weist zunächst auf die Erfahrung von Noelting hin, dafs bei dem p-Toluidin die Bindung je nach dem Condensationsmittel in o- oder m-Stellung zur Amidogruppe tritt. Verfasser kann dieses bestätigen, fügt aber hinzu, dafs beim Benzylamin allerdings die Bindung zunächst in p-Stellung zur CH_2-Gruppe, aber, aus dem gleichzeitigen Entstehen verschieden nuancirter Farbstoffe zu schliefsen, auch in o- oder m-Stellung eingreifen kann. — Mit Alkohol und Salzsäure vermögen sich Benzylamin und die genannten Benzhydrole nicht zu condensiren. *Mr.*

M. Prud'homme. Ueber die sulfonirten Triphenylmethanfarbstoffe. Untersuchung der Patentblaufarbstoffe [1]). — Das *Patentblau* von Meister, Lucius und Brüning wird, abweichend von den übrigen Triphenylmethanfarbstoffen, erst durch mehrtägige Einwirkung concentrirter Natronlauge entfärbt. Die entfärbte Lösung zeigt folgende Eigenschaften: 1. Durch Zinkstaub wird die Leukobase des Blau erst nach ca. 18 Stunden zurückgebildet, während das Blau selbst in einigen Minuten zur Leukobase reducirt wird. 2. Durch Ansäuern mit Essigsäure und Oxydiren mit Bleisuperoxyd wird Tetraäthylbenzidin erhalten. Diese Reaction, analog der von Rosenstiehl beobachteten Bildung von Tetramethylbenzidin bei der Oxydation von Tetramethyldiamidobenzhydrol, deutet auf die Anwesenheit eines mit dem Methanrest verbundenen Sauerstoffatoms. 3. Neutralisirt man die Lösung genau, so tritt, selbst wenn wieder etwas Ammoniak oder Soda zugesetzt wird, langsam die Rückbildung des Farbstoffs ein. Dieselbe sei als eine Wasseraufnahme zu betrachten, wodurch das entfärbte *Anhydrid*:



$$[(C_2H_5)_2N-C_6H_4]_2=C\overset{-O-}{\text{———}}C_6H_2(SO_3)_2Ca,$$

in das den Farbstoff darstellende *Carbinol*, $[(C_2H_5)_2N-C_6H_4]_2=C(OH)-C_6H_2(OH)(SO_3)_2Ca$, übergehe. — Versetzt man die Lösung des noch nicht sulfonirten Patentblau mit Ammoniak, so fällt das freie Carbinol in tief grünen Flocken aus, die alle Eigenschaften eines Farbstoffes zeigen. Das Patentblau scheine daher eine Ausnahme der Richter-Rosenstiehl'schen Regel der Opposition der Functionen zu bilden. *S.*

A. Rosenstiehl. Ueber die Constitution des Patentblau [2]). Erwiderung gegen Prud'homme (s. vorst. Ref.). — Verfasser

[1]) Chem. Centr. 67, I, 592; n. Bull. Soc. ind. Mulhouse 1895, S. 231—236. — [2]) Chem. Centr. 67, I, 594; n. Bull. Soc. ind. Mulhouse 1895, S. 239—242.

protestirt dagegen, dafs Prud'homme aus seinen, durch keine Analysen belegten Versuchen Schlüsse auf die Constitution des Patentblau ziehe. Die von demselben beobachteten Erscheinungen liefsen sich auch durch andere Formeln, z. B. die von Nietzki, erklären. *S.*

M. Prud'homme. Propriétés des fuchsines; leur oxydation par le peroxyde de plomb [1]). — Rosenstiehl hatte die langsame Entfärbung des *Patentblau* in alkalischer Lösung und die Umkehrung dieses Processes in saurer Lösung durch die Auffassung, dafs in dem Farbstoff ein Aether vorläge, zu erklären versucht und die Entfärbung als Verseifungsvorgang hingestellt. Verfasser hält diese Meinung nicht für stichhaltig, weil das Patentblau nicht, wie die anderen Fuchsine, ein alkylirtes Benzidin giebt, wenn man mit PbO_2 und Essigsäure behandelt. Dagegen bestätigt Verfasser die Meinung von Rosenstiehl, dafs die alkylirten Fuchsinbasen wirklich farblos sind, während die Farbbase des Malachitgrüns auch in Form ihrer Alkalisalze gefärbt ist. Von den untersuchten Farbstoffen wurden bei Zusatz der berechneten Menge Essigsäure und 8 Mol. PbO_2 in Benzidinalkylderivate übergeführt: *Malachitgrün*, *Vert Helvétie*, *m-hydroxylirtes Malachitgrün*. Ebenso verhielt sich das durch Soda *entfärbte Patentblau*, wenn man zunächst *1* Mol. PbO_2 und dann Essigsäure zufügt, wogegen bei dem unveränderten Patentblau die Reaction vollkommen versagt. Fuchsin bedarf nur 6 Mol. PbO_2. Das Patentblau und sein ungefärbtes Derivat zeigen demnach ganz beträchtliche Verschiedenheit von den übrigen Fuchsinderivaten. *Mr.*

A. Rosenstiehl. Ueber einige den Fuchsinen und den amidirten Carbinolen eigene Reactionen [2]). — Verfasser bespricht unter Hinweis auf seine Erwiderung gegen Prud'homme (siehe vorst. Ref.) die von letzterem beschriebenen Reactionen, um nachzuweisen, dafs dieselben allgemein und nicht den alkalibeständigen Farbstoffen eigenthümlich sind. 1. Das von Prud'homme als analoger Fall citirte Tetramethyldiamidobenzhydrol giebt ein gegen Alkalien *sehr empfindliches* Blau. Nach noch nicht veröffentlichten Untersuchungen mit Suais geben verschiedene, zwei Gruppen $C_6H_4(NH_2)$ enthaltende Leukobasen, wie die des alkaliempfindlichen Malachitgrüns und der analogen sulfonirten Farbstoffe, bei der Oxydation mit Bleisuperoyyd alkylirte Benzidine. 2. Das von Prud'homme zur Bereitung seines „Carbinols" an-

[1]) Bull. soc. chim. 15, 780. — [2]) Daselbst [3] 15, 327—330; Chem. Centr. 67, I, 806.

gewendete Ammoniak ist das ungeeignetste Mittel zur Verseifung eines alkylirten Fuchsins, denn die diesen entsprechenden Carbinole sind so starke Basen, dafs sie Ammoniumsalze zersetzen. Die Wirkung des Ammoniaks ist durch die inverse Reaction begrenzt, und der Niederschlag, den man erhält, ist eine Mischung von Carbinol und mitgerissenem Fuchsin; daher seine Färbung. Rosenstiehl weist ferner auf die bekannte Erscheinung hin, dafs die reinen, farblosen Carbinole mit vollkommen säurefreiem Alkohol gefärbte Lösungen geben und dafs die bekannten amidirten Carbinole Wolle, Seide und tannirte Baumwolle ebenso intensiv, wenn auch mit etwas anderer Nuance, färben, wie die entsprechenden Fuchsine, gleichgültig, ob sie von alkalifesten Fuchsinen stammen oder nicht. Man könne daraus nur schliefsen, dafs die Textilfaser selbst die zur Färbung nöthige Säure ersetzt. Zum Schlufs bemerkt Verfasser, dafs er nicht behaupte, dafs es keine gefärbten Carbinole gebe, doch sei ihre Farbe sehr verschieden von der der entsprechenden Fuchsine. Wenn man die schwierige Frage der Constitution eines Fuchsins oder Carbinols lösen wolle, so müsse man nicht diese allein, sondern die Gesammtheit dieser Körper und ihre Reactionen in Betracht ziehen. *S.*

G. Urbain[1]) berichtete über die Schiff'schen Reactionen. Bei der Reaction zwischen Aldehyden und entfärbtem Fuchsin bilden sich Condensationsproducte von Aldehyd und Rosanilin, die durch schweflige Säure nicht entfärbt werden; diese Producte sind dadurch charakteristisch, dafs sie durch Zusatz von Salzsäure blau gefärbt werden. Mit Aethylaldehyd erhält man das von Lauth beschriebene Blau. Um die Theorie dieser Reactionen darzulegen, erhitzt man am besten mit einer durch Salzsäure entfärbten Fuchsinlösung, am folgenden Tage zeigt sich dann eine intensive blaue Färbung; die Erklärung der Reaction kann durch die von Caro gemachte Annahme gegeben werden, als er mit Fuchsin und Chloral ein violettrothes Condensationsproduct erhielt, welches er mit Chloralhydrat nicht erhalten konnte. Die letztgenannte Reaction läfst sich am besten anstellen, indem man in ein Reagensrohr einige Tropfen von Schiff's Reagens und dann Aether bringt; nach Zusatz von einigen Tropfen Chloral und Schütteln sammelte der entstandene Farbstoff sich im Aether. Chloralhydrat giebt nicht diese Reaction. *Cr.*

Léon Lefèvre[2]). Ueber die Schiff'sche Reaction bei Anwendung von Fuchsin S. — Verfasser berichtet entgegen der

---

[1]) Bull. soc. chim. [3] 15, 455. — [2]) Daselbst, S. 1169.

Mittheilung von Cazeneuve[1]), daſs Fuchsin S auch die Schiff-sche Reaction zeigt. *Stl.*

M. Prud'homme[2]). Neue Synthese von Parafuchsin und seiner Mono-, Di-, Tri- und Tetraalkylderivate. — Verfasser hat p-Fuchsin und einige seiner Alkylderivate durch Reduction des reinen bezw. des alkylirten p-Nitro-diamidotriphenylmethans mit Zinkstaub in kalter, schwach saurer Lösung dargestellt. Bei dieser Reaction nimmt Verfasser, unter Hinweis auf die Arbeiten von Gattermann, V. Meyer, Bamberger und Wohl, die Bildung eines Phenylhydroxylamins an, das aber durch die Mineralsäure beim Erwärmen eine Umlagerung in die Farbbase, beziehungsweise direct in den Farbstoff erfährt. An den verschiedenen, neu dargestellten p-Fuchsinen wurde auch die Beobachtung gemacht, daſs die Nüance der alkylirten, violetten Farbstoffe um so intensiver blau ist, je mehr Alkyle in eine Amidogruppe eingetreten sind, so daſs ein dialkylirtes Fuchsin, in welchem die beiden Alkyle an ein Stickstoffatom gebunden sind, leicht von demjenigen unterschieden werden kann, welches die beiden Alkyle, an zwei Stickstoffatome vertheilt, enthält. *Stl.*

M. Prud'homme. Sur les parafuchsines benzylées[3]). — Aus p-Nitroamidobenzhydrol, seinem Diäthylderivat und p-Nitrobenz-aldehyd, und aus Mono-, Di- und Aethylbenzylanilin bei Gegenwart von Alkohol und Salzsäure wurden auf dem Wasserbade p-Nitrodiamidotriphenylmethanderivate erhalten, diese durch Zinkstaub in verdünntem Alkohol (60 proc.) reducirt, die kochende Lösung filtrirt und das Filtrat durch Kochen mit etwas Salzsäure in den Farbstoff übergeführt. Erhalten wurden so:

I. Derivate des Monobenzylanilins	Nüance
Monobenzyl-p-fuchsin	rein fuchsinroth
* Dibenzyl-p-fuchsin (an 2 Kernen)	blaufuchsinroth
Diäthylmonobenzyl-p-fuchsin	violettroth
II. Derivat des Dibenzylanilins	
Dibenzyl-p-fuchsin (an 1 Kern)	blaufuchsinroth
* Tetrabenzyl-p-fuchsin	röthlichviolett
Diäthyl-dibenzyl-p-fuchsin	noch mehr nach Blau
III. Derivate des Aethylbenzylanilins	
Aethylbenzyl-p-fuchsin	stark blaues Fuchsinroth
* Di-äthylbenzyl-p-fuchsin	violett
Diäthyl-äthylbenzyl-p-fuchsin	blauviolett

* Mit $ZnCl_2$ condensirt.

[1]) Bull. soc. chim. 15, 723. — [2]) Monit. scientif. [4] 10, 177—179. — [3]) Bull. soc. chim. 15, 720—723.

— Die Einführung *eines* Substituenten von selbst relativ hohem Molekulargewicht übt, entgegen der allgemeinen Regel, keinen gröfseren Einflufs wie die Methylgruppe, wogegen z. B. ein in zwei Kernen monophenylirtes p-Fuchsin schon blauviolett erscheint. Verfasser schliefst daraus, dafs die Benzylgruppe in der Seitenkette mit der Amidogruppe und nicht, wie beim Phenol, mit einem Kernkohlenstoffatom verbunden sei. *Mr.*

A. Rosenstiehl[1]). Einwirkung von Jodmethyl auf wässrige Lösungen von Krystallviolett, Malachitgrün und Methylenblau. Hydrolyse dieser Farbstoffe. — Die Schlufsfolgerungen dieser Arbeit stützen sich auf die Thatsache, dafs „die Alkyldi- und Triaminderivate des Triphenylcarbinols sich direct mit Jodmethyl, selbst in der Kälte und in Anwesenheit einer grofsen Menge Wasser, vereinigen“. Es bilden sich Derivate des Jodammoniums. Die Anwesenheit von Säuren in der wässrigen Lösung verlangsamt die Reaction, aber verhindert sie nicht. Die wässrigen Lösungen des Fuchsins verhalten sich wie die Carbinole, und das elektro-negative Element des Fuchsins befindet sich als freie Säure in der Lösung. Das Methylenblau verhält sich ebenso. In Auflösungen befinden sich diese drei Farbstoffe demnach hydrolysirt in Base und Säure. Diese festgestellte Hydrolyse ermöglicht es, die elektrolytische Leitfähigkeit der Auflösungen der Farbstoffe[2]) zu bestimmen. Die in den verschiedenen Fällen constatirte Hydrolyse wie die beobachtete Leitfähigkeit gestattet indefs nicht, einen Schlufs zu ziehen bezüglich der Constitution dieser Farbstoffe, weil sowohl die Ester als auch die Salze der Hydrolyse unterworfen sind[3]). *Stl.*

Alexander Classen. D. R.-P. Nr. 85929. Verfahren zur Darstellung von Jodderivaten der Oxytriphenylmethane[4]). — Jodderivate des Aurins sowie der Rosolsäure lassen sich leicht in der Weise herstellen, dafs man Aurin oder Rosolsäure in alkalischer Lösung a, mit Jod, Chlorjod, Chlorjodsalzsäure oder analogen Verbindungen oder b, mit Jodsalzen unter Benutzung eines das Jod in Freiheit setzenden Mittels (wie z. B. der elektrische Strom, Chlor, Brom, Chlorkalk u. s. w.) behandelt und eventuell die Jodverbindung durch Zusatz von Säuren ausfällt. Die Jodatome gehen alle in die Benzolkerne, die Hydroxylgruppen bleiben frei und ertheilen den Verbindungen den Charakter starker Säuren,

---

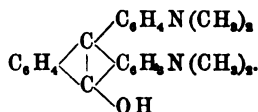
[1]) Bull. soc. chim. [3] 15, 1299. — [2]) Miolati, Ber. 26, 1788; 28, 1696. — [3]) Bull. soc. chim., 15, 952. — [4]) Patentschriften 1896, S. 265; Ber. 29, IV, 374.

welche mit Leicht- und Schwermetallen Salze bilden können. Die Jodverbindungen sind geruchlos. Sie sollen, wie ihre Salze, pharmaceutische Verwendung finden. *Stl.*

K. Weifse. Ueber die Einführung eines vierten Radicals an Stelle von Hydroxyl in das Triphenylcarbinol[1]). — Bei der weiteren Untersuchung des schon früher von ihm[2]) dargestellten *Triphenylthiënylmethans*, $C(C_6H_5)_3C_4H_3S$, fand Weifse, dafs er den Schmelzpunkt desselben früher um 2° zu hoch angegeben habe, derselbe liegt bei 237°. Beim Behandeln desselben in Eisessiglösung mit Brom im Ueberschufs erhielt er ein in langen, schönen, bei 191 bis 192° schmelzenden Nadeln krystallisirendes *Monobromderivat*, dagegen gelang ihm die Nitrirung des Triphenylthiënylmethans ebenso wenig, wie die Condensirung von Triphenylcarbinol mit Mononitrothiophen und von Thiophen mit Trinitrotriphenylcarbinol. Im Weiteren versuchte er vergeblich, ebenso wie mit Thiophen, Triphenylcarbinol mit Benzol, Toluol und Anisol zu condensiren. Dagegen erhielt er bei der Condensirung von *Triphenylcarbinol mit Methylthiophen (Thiotolen)* einen bei 181 bis 182° schmelzenden *Körper* und bei der Condensirung von *Triphenylcarbinol* mit *Aethylthiophen* einen bei 111° schmelzenden *Körper*. Das Condensationsproduct von *Monochlorthiophen* mit *Triphenylcarbinol*, $(C_6H_5)_3CC_4H_2SCl$, schmilzt bei 204 bis 205°, dasjenige von *Monojodthiophen* mit Triphenylcarbinol bei 184 bis 185°. Dibromthiophen lieferte mit Triphenylcarbinol kein Condensationsproduct mehr. *Wt.*

C. Graebe und J. Jequier. Notiz über Acenaphtenglycol[3]). — Acenaphtenglycol bildet sich leicht durch Kochen von Acenaphtylenbromid mit Wasser am Rückflufskühler. Dabei entsteht in geringer Menge ein bei 145° schmelzendes Isomeres, das sich durch seine gröfsere Löslichkeit von den höher schmelzenden unterscheidet. Es ist jedenfalls ein Stereoisomeres, das polarisirtes Licht nicht ablenkt. Versuche, eine Modification in die andere überzuführen, gelangen nicht. *Ldt.*

A. Haller u. Guyot[4]) liefsen auf die Tetramethyldiamidotriphenylmethan-o-carbonsäure in einer Dimethylanilinlösung Phosphoroxychlorid einwirken und erhielten so das Anthranol:



[1]) Ber. 29, 1402—1404. — [2]) Ber. 28, 1537—1538. — [3]) Ann. Chem. 290, 205—206. — [4]) Bull. soc. chim. 15, 755—756.

Aus Toluol wurde das Anthranol in grofsen, $^1/_2$ Mol. Krystalltoluol enthaltenden Blättern erhalten, die sich nicht in warmen Alkalien, dagegen in Säuren zu gut krystallisirten Salzen lösen. Erhitzt man auf 200°, so leuchtet die Substanz, wahrscheinlich durch geringe Oxydation hervorgerufen, lebhaft auf. Dieses Anthranol ist nicht identisch mit der Leukobase des Phtalgrüns[1]). Die Lösung des Chlorhydrats giebt mit Eisenchlorid eine intensive blaue Färbung, die aber langsam in der Kälte, sehr schnell beim Erwärmen verschwindet. Verfasser fassen den Vorgang als Hydratisirung des Farbstoffs auf:

$$\begin{matrix} Cl\diagdown & & \diagup C_6H_4N(CH_3)_2 \\ & C & \\ C_6H_4\langle & \diamond & \rangle C_6H_3N(CH_3)_2 \\ & CO & \end{matrix} + H_2O = \begin{matrix} OH\diagdown & & \diagup C_6H_4N(CH_3)_2 \\ & C & \\ C_6H_4\langle & \diamond & \rangle C_6H_3N(CH_3)_2HCl. \\ & CO & \end{matrix}$$

Mr.

D. R.-P. Nr. 85588, Farbenfabriken vormals Bayer & Co.[2]). — Verfahren zur Darstellung von Phenolalkoholen aus Phenolen durch Formaldehyd bei Gegenwart alkalischer oder neutraler Condensationsmittel, wie die Oxyde und Hydroxyde der Metalle oder die Metallsalze schwacher organischer Säuren. Phenol liefert so ein Gemisch von o. u. p. Oxybenzylalkohol. *Ldt.*

F. v. Heyden Nachfolger in Radebeul. Darstellung von Oxybenzylalkoholen[3]). — Diese Alkohole werden erhalten durch Einwirkung aromatischer Phenole (Phenol, Kresol, Thymol, Eugenol) auf Formaldehyd in Gegenwart eines nicht sauren Condensationsmittels. *Sd.*

J. Herzig. Ueber eine Isomerie beim Acetylaurin[4]). — Bei der Darstellung des bei 170° schmelzenden *Acetylaurins*[5]) bleibt beim Umkrystallisiren des letzteren aus Alkohol stets eine gewisse Menge eines isomeren, leichter löslichen und bei 146 bis 149° schmelzenden Acetylaurins in Lösung. Fractionirte Krystallisation aus Alkohol zeigte die Einheitlichkeit dieser Substanz an, deren Molekulargröfse der Formel $C_{25}H_{22}O_7$ entspricht. Der Grund dieser Isomerie liegt nicht im Aurin, da man stets aus demselben Aurin beide isomere Körper erhält, und andererseits beide wieder in dasselbe Aurin verwandelt werden können, und auch beide dasselbe Hydrocyanacetylaurin liefern. Beide Acetylverbindungen sind optisch inactiv. Die bei 146 bis 149° schmelzende

---

[1]) Ann. Chem. 206, 108. — [2]) Patentbl. 17, 216. — [3]) Ber. 29, Ref. 813; Amer. Pat. Nr. 563975 vom 31. Mai 1894. — [4]) Monatsh. Chem. 17, 191—198. — [5]) Daselbst 15, 73.

Modification verwandelt sich jedoch beim Stehen in Eisessiglösung in die bei 170° schmelzende Verbindung. Wahrscheinlich liegt somit ein Fall von Raumisomerie vor. Hydrocyanaurin ist gegenüber warmer Salzsäure, kochendem alkoholischen Kali und Natriumamalgam bei 100° vollkommen beständig. *Sd.*

Paul Fritsch. Ueber Patentblaufarbstoffe und einige Derivate des Benzylsultons, Benzylsultams und Benzalsultims[1]). — Die leichte Sulfurirung des m-Oxytetraalkyldiamidodiphenylmethans, der Leukobase der Patentblaufarbstoffe, im Gegensatz zur Sulfurirung des Tetramethyldiamidodiphenylmethans, läfst die Annahme gerechtfertigt erscheinen, dafs die beiden SO_3H-Gruppen sich im hydroxylirten Benzolkerne befinden und zwar in der o- und p-Stellung zum Hydroxyl; doch fehlen darüber analytische Belege. Das Verhalten dieser Farbstoffe gegen Natronlauge läfst ferner eine anhydridartige Bindung der o-ständigen SO_3H-Gruppe annehmen, die sowohl durch eine Lacton- wie chinoide Formel ausgedrückt werden kann. Verfasser sucht nun durch Untersuchung des Oxydationsproductes eines Tetraalkyldiamidotriphenylmethan-o-sulfamids diese Frage nach der Constitution zu entscheiden. Wenn nun das Lactonschema der Ausdruck für die Constitution der Farbstoffe ist, so müssen sie als Derivate der Anhydride $C_6H_4<\genfrac{}{}{0pt}{}{CH_2}{SO_2}>O$, *Benzylsulton*, und $C_6H_4<\genfrac{}{}{0pt}{}{CH_2}{SO_2}>NH$, *Benzylsultam*, denen Verfasser noch das $C_6H_4<\genfrac{}{}{0pt}{}{CH}{SO_2}\gg N$, *Benzalsultim*, anfügt, angesehen werden. Die Derivate jener Anhydride, an denen zunächst ihre Eigenschaften festgestellt werden sollen, wurden dargestellt entweder aus solchen Körpern, die bereits eine SO_3H-Gruppe in o-Stellung enthalten, wie z. B. das Pseudosaccharinchlorid, oder durch Condensation von substituirten Benzhydrolen mit m-Amidobenzolsulfosäure und darauf folgender Eliminirung der NH_2-Gruppe nach einem Verfahren[2]), welches der Gesellschaft für chemische Industrie in Basel patentirt wurde.

Pseudosaccharinchlorid, $C_6H_4<\genfrac{}{}{0pt}{}{CCl}{SO_2}\gg N$, wird mit kleinen Aenderungen nach den Angaben von Jesurun[3]) dargestellt, Schmelzp. 149°. Dieses Chlorid liefert mit Benzol nach der Friedel-Crafts'schen Reaction eine bei 164° und eine bei 210° schmelzende Verbindung. Erstere krystallisirt in glasglänzenden, rhombischen Tafeln, letztere in zugespitzten Prismen. Erstere ist

---

[1]) Ber. 29, 2290. — [2]) Ber. 26, Ref. 650. — [3]) Daselbst, S. 2293.

Phenylbenzalsultim[1]), $C_6H_4<\genfrac{}{}{0pt}{}{C.C_6H_5}{SO_2}>N$, letztere wahrscheinlich *Diphenylbenzylsultam*, $C_6H_4<\genfrac{}{}{0pt}{}{C=(C_6H_5)_2}{SO_2}>NH$, dessen Kalisalz aus verdünntem Alkohol in zolllangen, farblosen Nadeln krystallisirt. Aufspaltungsversuche dieses Körpers mit Salzsäure waren erfolglos. Mit Dimethylanilin condensirt sich das Chlorid bei Anwesenheit von $AlCl_3$ zu einem bei 221° schmelzenden, aus Toluol in farblosen Blättchen krystallisirenden Körper, dessen Zusammensetzung noch nicht definitiv festgestellt ist. Bezüglich der Condensationsproducte aus dem Chlorid der o-Sulfobenzoësäure und Benzol decken sich die Beobachtungen des Verfassers nicht völlig mit denen von Remsen[2]). Das Ammoniumsalz oder Kalisalz der o-Sulfobenzoësäure wurde mit der berechneten Menge PCl_5 erhitzt, das Product mit Benzol geschüttelt und letztere Lösung nach dem Filtriren direct mit $AlCl_3$ versetzt. Aus der Reactionsmasse wurde stets ein bei 186° schmelzender Körper und zuweilen eine bei 162° schmelzende Substanz isolirt. Für beide Verbindungen ist die Zusammensetzung $C_{19}H_{14}SO_3$ gefunden worden. Zunächst wurde nunmehr das reine Säurechlorid hergestellt aus o-Sulfobenzoësäureanhydrid und PCl_5. Das Rohproduct liefs sich im luftverdünnten Raume in zwei Fractionen zerlegen. Die eine stellte das o-Chlorbenzoylchlorid dar, die andere, welche alsbald zu einer harten porzellanartigen Masse erstarrte, das Chlorid $C_6H_4<\genfrac{}{}{0pt}{}{COCl}{SO_2Cl}$. Letzteres gab mit Benzol und $AlCl_3$ nur den bei 186° schmelzenden Körper; nach Ansicht des Verfassers und von Remsen kommt demnach diesem Körper die Constitution $C_6H_4<\genfrac{}{}{0pt}{}{COC_6H_5}{SO_2C_6H_5}$ zu, während dem bei 162° schmelzenden Körper die Formel $C_6H_4<\genfrac{}{}{0pt}{}{C=(C_6H_5)_2}{SO_2}>O$ beizulegen ist. *Tetramethyl-p-triamidotriphenylmethan-o-sulfosäure* wird erhalten durch Condensation von Tetramethyldiamidobenzhydrol mit m-Amidobenzolsulfosäure[3]). Ueber die Versuche, welche zur Eliminirung der NH_2-Gruppe zur Darstellung des o-Sulfamids des Tetramethyldiamidotriphenylmethans und zur Oxydation des letzteren zu einem

---

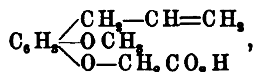
[1]) Vgl. Remsen, Ber. **29**, Ref. 356. — [2]) Ber. **26**, 2634; **29**, Ref. 352—356. — [3]) Ber. **28**, Ref. 674.

Sultam unternommen wurden, stellt Verfasser weitere Mittheilungen in Aussicht. *Stl.*

Ch. Moureu. Synthèse du méthyleugénol. Constitution de l'eugénol[1]). — Den Beweis der Constitution des Eugenol als eines Allylderivats, $C_6H_3.CH_2-CH=CH_2.OCH_3.OH$ (1,3,4), hat Moureu durch folgende Synthese seines Homologen, des Methyleugenol, geliefert. Veratrol, $C_6H_4(OCH_3)_2$, liefert durch Einwirkung von Allyljodid, $CH_2J.CH:CH_2$, bei Gegenwart von etwas Zinkstaub Allylveratrol, das mit dem Methyleugenol identisch ist. Aus dem alkalisch gemachten Reactionsgemisch geht durch Wasserdampf ein neutrales Oel über, das sich leicht in zwei Fractionen von (I) 200 bis 210° und (II) 245 bis 249° durch Destilliren trennen läſst. Fraction (I) ist unverändertes Veratrol. Fraction (II) ist fast reines Methyleugenol, das durch folgende Reactionen identificirt wurde. Es absorbirt energisch Brom, liefert mit Permanganat in neutraler Lösung Veratrumsäure, beim Kochen mit alkoholischem Kali den Isomethyleugenol, und letzterer durch Chromsäuregemisch ein Gemenge von Methylvanillin und Veratrumsäure. Damit ist die Constitution des Eugenol als Allylderivat bewiesen. *Ldt.*

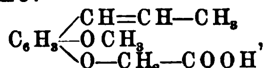
Moureu. Abspaltung der Methylgruppe aus dem Eugenol vermittelst Bromwasserstoffsäure[2]). — Moureu fand, daſs beim Durchleiten von gasförmiger Bromwasserstoffsäure durch *Eugenol* in Gegenwart von etwas Wasser (etwa 5 Proc.) bald, unter starker Temperaturerhöhung, eine starke Brommethylentwickelung stattfindet. Vor dem vollständigen Aufhören der Brommethylentwickelung wird das Durchleiten des Bromwasserstoffgases unterbrochen, das Reactionsproduct mit Wasserdampf destillirt, wodurch das unangegriffene Eugenol entfernt wird, der Rückstand mit Wasser gekocht und die wässerige Lösung nach dem Erkalten filtrirt und mit Aether extrahirt. Nach dem Verdunsten des Aethers wird der Rückstand im luftverdünnten Raume rectificirt; er destillirt dabei zwischen 175 und 180° über und stellt eine wie Collodium dicke Flüssigkeit dar, welche nach einigen Tagen zu Krystallen erstarrt, die bei 53 bis 55° schmelzen. Der Körper hat die Formel $C_9H_{12}O_3$ und scheint ein *Oxypropylbrenzcatechin*, $C_6H_3(-OH,-OH,-C_3H_6OH)$, zu sein. *Wt.*

M. Ch. Gaſsmann. Ueber einige Derivate des Eugenols[3]). — Eugenoxacetsäure:

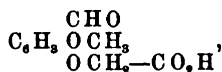


[1]) Bull. soc. chim. 15, 651—654. — [2]) Daselbst, S. 983. — [3]) Compt. rend. 122, 395.

wird durch 20stündiges Sieden von 65 g Eugenol, 130 g kaustischer Soda von 30,6 Proc., und 37,5 g Monochloressigsäure, durch nachheriges Fällen mit 111 g Salzsäure als krystallinische Masse erhalten, deren Siedepunkt aus Alkohol bei 75° liegt, leicht löslich in heifsem Wasser, Alkohol, Aether, Ligroin, schwer in kaltem Wasser, sie bildet mit Basen gegen CO_2 beständige Salze. Die Isoeugenoxacetsäure:



entsteht hieraus durch Kochen mit concentrirtem amylalkoholischem oder wässerigem Kali, bildet weifse, bei 92 bis 94° schmelzende Nadeln, ist in den gewissen organischen Lösungsmitteln leicht löslich und krystallisirt nicht aus Wasser. Die Vanillinoxacetsäure wurde hieraus durch Oxydation in saurer, alkalischer oder neutraler Lösung erhalten. Ihre Formel ist



Nadeln, die bei 188 bis 190° schmelzen. Sie bildet eine Bisulfatverbindung und ist mit dem aus Vanillin und Chloressigsäure erhaltenen Product identisch; dieselbe wurde durch Erhitzen mit PCl_5 in Vanillin übergeführt. *Mg.*

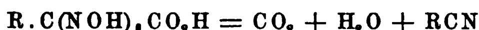
Säuren.

Säuren mit 2 At. Sauerstoff.

L. Bouveault. Ueber ein Verfahren zur Synthese aromatischer Säuren und Aldehyde mittelst Aluminiumchlorid[1]. — Bei der Einwirkung von Chloroxalsäureäthylester auf die Homologen des Benzols in Gegenwart von Aluminiumchlorid bilden sich die Aethylester der homologen Phenylglyoxylsäuren. Man verfährt in der Weise, dafs man den Chloroxalsäureester zu dem mit Schwefelkohlenstoff versetzten, auf 40 bis 50° erwärmten Gemenge des Kohlenwasserstoffs mit Aluminiumchlorid hinzutropfen läfst. Es entwickelt sich während der Versuchsdauer Chlorwasserstoff in regelmäfsiger Weise. Bei der Abkühlung bilden sich Krystalle, welche eine Verbindung des Aluminiumchlorids mit dem Phenylglyoxylsäureester darstellen und durch Wasser zersetzt werden.

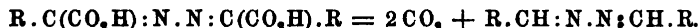
[1]) Bull. soc. chim. [3] 15, 1014—1021.

Der entstandene Ester wird gewaschen und im Vacuum destillirt. Diese sehr glatte Darstellungsmethode läfst sich auf eine Anzahl aromatischer Kohlenwasserstoffe anwenden. Sie giebt auch Resultate mit den Aethern der Phenole und Polyphenole, nicht aber mit den Phenolen selbst und den Phenolestern. Die durch Verseifung aus den Estern zu erhaltenden Phenylglyoxylsäuren krystallisiren meist leicht mit einer Molekel Krystallwasser; sie sind stärker sauer als die Essigsäure. Bei der trockenen Destillation liefern die homologen Phenylglyoxylsäuren unter Entbindung von Kohlensäure und Kohlenoxyd ein Gemenge von Aldehyd und der entsprechenden Säure in wechselndem Verhältnifs. Um diesen Zersetzungsprocefs ausschliefslich in dem einen oder dem anderen Sinne zu leiten, wurden die im Folgenden beschriebenen Verfahren ausfindig gemacht. Säuren werden aus den Phenylglyoxylsäuren mit Hülfe der Oxime erhalten, welche nach der Gleichung:



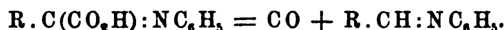
$$R.C(NOH).CO_2H = CO_2 + H_2O + RCN$$

beim Erhitzen über ihren Schmelzpunkt unter gleichzeitigem Verlust von Kohlensäure und Wasser in die Nitrile übergehen, deren Verseifung zu Säure stets möglich ist. Um zu den Aldehyden zu gelangen, wurden die Hydrazone der Phenylglyoxylsäuren dargestellt. Dieselben sind gelbe, nur in heifsem Wasser wenig lösliche Körper, die bei 180 bis 200° Kohlensäure verlieren, indem sie in die Hydrazone der entsprechenden Aldehyde übergehen:



$$R.C(CO_2H):N.N:C(CO_2H).R = 2CO_2 + R.CH:N.N:CH.R.$$

Die letzgenannten Hydrazone sind gelbe, leicht krystallisirbare Körper. Die von den einfachsten Kohlenwasserstoffen sich ableitenden destilliren im Vacuum ohne Zersetzung. Die erwartete Spaltung dieser Körper durch verdünnte Schwefelsäure in Hydrazinsulfat und dem entsprechenden Aldehyd geht nur im geschlossenen Rohre bei 140 bis 150° vor sich, wobei die Ausbeuten sehr schlecht sind. In glatter Weise werden die Aldehyde aus den Phenylglyoxylsäuren mit Hülfe der Phenylimide erhalten. Beim Erhitzen der Säuren mit Anilin entstehen die Phenylimidderivate derselben, welche jedoch bei der hohen Temperatur sofort Kohlensäure abspalten:



$$R.C(CO_2H):NC_6H_5 = CO + R.CH:NC_6H_5.$$

Diese Phenylimide sind sehr beständige Körper, welche ohne Veränderung im Vacuum destillirt werden können. Aus den Phenylimiden werden die Aldehyde durch Behandlung mit verdünnter Schwefel- oder Salzsäure im Wasserbade erhalten. *Hr.*

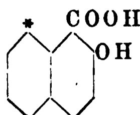
Victor Meyer[1]) wies in einer „Neue Untersuchungen über die Gesetze der Oxim-, Hydrazon- und Esterbildung“ betitelten Abhandlung darauf hin, dafs er die Angaben von Claus[2]) über die *Bildung eines Oxims und Hydrazons des Acetoisodurols*, sowie eines *Hydrazons* des bei 73° (und nicht, wie Claus angiebt, bei 63°) schmelzenden *Acetodurols* nicht bestätigen kann, da es ihm auf keine Weise gelungen ist, diese Verbindungen nach den Angaben von Claus zu erhalten. Ebenso sind die von Claus beschriebenen Säuren, die *symmetrische Durolcarbonsäure* und die *Isodurolcarbonsäure*, in Wirklichkeit nicht diese Verbindungen. Bei der Darstellung der symmetrischen Durolcarbonsäure nach den Angaben von Claus erhielt Verfasser ein Gemisch von *Duryl-glyoxylsäure* und *Tetramethyl-Mandelsäure*. Die wirklich schon von O. Jacobsen[3]) dargestellte Durolcarbonsäure wurde vom Verfasser durch Behandeln von festem Durol mit Chlorkohlenoxyd neben Duron (Octomethylbenzophenon), übereinstimmend mit den Angaben von Jacobsen, in glänzenden, bei 178° schmelzenden Blättchen erhalten, und dieselbe verhält sich bei der Aetherificirung vollkommen anolog der Mesitylencarbonsäure. Die von Claus als Oel beschriebene *Isodurolcarbonsäure* ist dagegen eine prächtig krystallisirende Säure, die sich nur spurenweise ätherificiren läfst. Hieran anschliefsend weist Verfasser darauf hin, dafs, ebenso wie die freien Säuren Hydrazone, die Aether der Mesitylglyoxylsäure Oxime geben, die freie Säure beim Behandeln mit Hydroxylamin aber *Cyanmesitylen*[4]) giebt. Schliefslich wies Verfasser im Anschlufs an eine frühere Notiz[5]) noch darauf hin, dafs nach mit Mesitylencarbonsäure und symmetrischer Trinitrobenzoësäure angestellten Versuchen die Radicale Hydroxyl und Methyl die Aetherificirung durch Alkohol und Salzsäuregas verzögern, dafs aber die Radicale Chlor, Brom, Jod und die Nitrogruppe dieselbe gänzlich aufheben. *Wt.*

Victor Meyer. Notizen zur Chemie der Esterbildung[6]). — I. *Ueber das Mesitylen aus Aceton*[7]). Verfasser hatte aus der rohen Mesitylcarbonsäure stets eine kleine Menge eines Esters erhalten, der jedoch nicht der Ester dieser Säure war, sondern sich identisch erwies mit dem der Prehnitylcarbonsäure. Verfasser ist der Ansicht, dafs sich das dieser Säure zu Grunde liegende Vicinal-Trimethylbenzol — Hemellithol — durch Um-

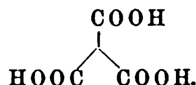
---

[1]) Ber. 29, 830. — [2]) JB. f. 1887, S. 1440; J. pr. Chem. [2] 52, 529. — [3]) JB. f. 1889, S. 1793 ff. — [4]) Ber. 28, 3209. — [5]) Daselbst, S. 3200. — [6]) Ber. 29, 1397—1401. — [7]) Daselbst, S. 953.

lagerung aus dem symmetrischen Mesitylen gebildet hat, ebenso wie dies von Jacobson[1]) für den Uebergang des s-Durols in v-Durol bewiesen ist. Der strenge Beweis mufs jedoch für die eventuelle Präexistenz des Hemillithols noch erbracht werden. II. *Sterische Wirkung atomreicher Alkyle bei der Esterbildung.* Nur das erste Kohlenstoffatom wirkt hindernd auf die Esterbildung, ein wesentlicher Unterschied zwischen dem Einflufs von CH_3 und $CH_2 \ldots\ldots CH_3$ besteht nicht. Dieser Satz wird durch den Versuch gestützt, dafs sich die symmetrische Trinitrobenzoësäure in Form ihres Silbersalzes mit Cetyljodid mit gröfster Leichtigkeit verestert; der Cetylester, $C_6H_2(NO_2)_3.COOC_{16}H_3$, weifse Krystalle vom Schmelzp. 121 bis 122°, destillirt in kleineren Mengen unzersetzt, gröfsere zersetzen sich unter Feuererscheinung. Ebenso giebt die auch als o-o-substituirt anzusehende Oxynaphtoësäure 90 Proc. Cetylester:



III. *Zweckmäfsige Ausführung der Esterprobe.* Verfasser empfiehlt die von E. Fischer angegebene Esterprobe als die bequemste und zuverlässigste, während seine Methode die Einhaltung bestimmter Bedingungen erfordert. IV. *Esterbildung der Hemimellithsäure*:



Diese Säure, die nach Graebe und Leonhardt[2]) in Uebereinstimmung mit dem Estergesetz in der Kälte nur einen Dimethylester giebt, hört nur zu den schwer veresterbaren Säuren, da in der Hitze etwas Trimethylester erhalten werden konnte. Verfasser führt dies auf die mögliche Anhydridbildung zurück, die, wie bei der Phtalsäure erwiesen ist, ein besonderes Verhalten bedingt. *Mr.*

J. van Loor und Victor Meyer[3]) wiesen in einer Notiz über *„das Fluor und die Esterregel"* nach, dafs das Fluor sich in Bezug auf das Estergesetz ganz verschieden von Chlor, Brom, Jod und der Nitrogruppe verhält, sich aber diesbezüglich vollständig den Radicalen Methyl und Hydroxyl anschliefst, wodurch bewiesen wird, dafs dieses verschiedene Verhalten nur auf der Gröfse und nicht auf der chemischen Natur der Radicale beruht.

---

[1]) Ber. 19, 1214. — [2]) Ann. Chem. 290, 217. — [3]) Ber. 29, 839.

Zu ihren Versuchen diente ihnen die *o-o-Fluornitrobenzoësäure*, welche sie in der Weise darstellten, dafs sie o-o-Dinitrotoluol mittelst Schwefelammonium zu Nitrotoluidin reducirten, dieses in das Diazopiperidid verwandelten, dasselbe durch Erhitzen mit trockenem Fluorwasserstoff-Fluorkalium in Fluornitrotoluol überführten, welches ein nach Nitrobenzol riechendes, bei 218° siedendes Oel darstellt, und dieses durch Kochen mit dem fünffachen Volumen Salpetersäure vom spec. Gewicht 1,38 in *o-o-Fluornitrobenzoësäure* verwandelten. Dieselbe schmilzt bei 127°, ist in Wasser sehr leicht löslich und wird durch Behandeln mit Salzsäuregas und Methylalkohol bei 0° nur spurenweise, in der Hitze dagegen in reichlicher Menge ätherificirt. *Wt.*

Walter Löb. Die Elektrolyse der Benzoësäure [1]). — Verfasser elektrolysirt Natriumbenzoat mit Bleielektroden in einem eigens construirten (genau beschriebenen und abgebildeten) Apparate, um möglichst einheitliches Potentialgefälle zu erreichen und das Ansteigen der Temperatur während der Elektrolyse verhindern zu können. Es wurde ein Natronsalz (circa 1 Proc.) erhalten, das auf die Formel $C_5H_5NaO_6$ stimmt; es bildet grofse, perlmutterglänzende Blätter, löslich in Wasser und fast allen gebräuchlichen Lösungsmitteln, ist bei 285° noch nicht geschmolzen, giebt bei 180° mit Brom und Wasser lange, weifse Nadeln vom Schmelzp. 181°. Zur Untersuchung der Gase wurde ein eigener Apparat construirt; es fand sich hauptsächlich Kohlensäure neben geringen Mengen Acetylen und Kohlenoxyd, sowie Knallgas. Durch Reduction wird sehr wenig — mit der Temperatur steigend — Benzaldehyd gebildet. Diphenyl und andere aromatische Kohlenwasserstoffe, Fettsäuren etc. waren nicht aufzufinden. *Bl.*

A. Christomanos. Ueber einige Reactionen des Benzonaphtols [2]). — Verfasser machte auf folgende, sehr genaue, besonders charakteristische Reaction für das *Benzonaphtol* (den *Benzoësäure-β-naphtolester*) aufmerksam, vermittelst welcher selbst die kleinsten Mengen von Benzonaphtol nachzuweisen sind: Man löst das Benzonaphtol in der etwa dreifachen Menge concentrirter Schwefelsäure, die Lösung tritt langsam in der Kälte ein, wobei die Flüssigkeit hellgelbe Farbe annimmt. Beschleunigt man die Lösung durch Erwärmen, so wird die gelbe Farbe der Flüssigkeit dunkler und bei etwa 200° tritt eine dunkle, schmutzigviolettrothe Färbung hervor, wobei die Flüssigkeit im Reflex aus-

[1]) Zeitschr. Elektrochem. 2, 633—636; daselbst 3, 3—7. — [2]) Chemikerzeit. 20, 583.

gesprochen grün fluorescirt. Diese Fluorescenz dauert auch nach dem Verdünnen der schwefelsauren Lösung schwach und von den Aufsenwänden sichtbar fort, zugleich aber verdickt sich die verdünnte Lösung beim Erkalten durch Abscheidung krystallinischer Schüppchen, die sich in der Wärme wieder lösen. Die mit Wasser stark verdünnte schwefelsaure Lösung zeigt nach dem Uebersättigen mit Ammoniak eine ausgezeichnet lebhafte und selbst bei den kleinsten Quantitäten und der stärksten Verdünnung deutliche, hellblaugrüne Fluorescenz, die an Fluoresceïn oder Aesculin erinnert, und die unbedingt zur Erkennung des Benzonaphtols dienen kann, da sie sonst keinem Phenolester zukommt. Eine weitere Reaction des Benzonaphtols ist noch diese: Kocht man Benzonaphtol mit concentrirter Natronlauge, wobei man eine mehr oder weniger trübe Lösung erhält, verdünnt dieselbe stark mit Wasser und übersättigt sie mit concentrirter Salzsäure, so tritt nach einiger Zeit während des Abkühlens eine deutlich erkennbare Rosafärbung der Flüssigkeit ein. Einige Tropfen concentrirter Salpetersäure beschleunigen das Auftreten der Färbung und machen dieselbe schwach kirschroth. Die dabei etwa nicht gelösten Benzonaphtolpartikelchen färben sich dabei intensiv kirschroth. *Wt.*

Meslans und F. Girardet. Säurefluoride[1]. — Die Säurefluoride lassen sich leicht und mit fast theoretischer Ausbeute durch Einwirkung der Säurechloride auf Fluorzink erhalten. Sie greifen Glas leicht an, rauchen nicht an der Luft, sind gegen Wasser beständiger als die Säurechloride und reagiren langsam mit den Alkoholen unter Esterbildung, aber leicht mit Ammoniakgas unter Bildung der correspondirenden Amide. Das durch Einwirkung von Propionylchlorid (150 g) auf trockenes Fluorzink (125 g) nach der Gleichung: $2 CH_3 CH_2 COCl + Zn Fl_2 = 2 CH_3 CH_2 COFl + Zn Cl_2$ gewonnene *Propionylfluorid*, $CH_3 CH_2 COFl$, stellt eine farblose, leicht bewegliche, bei 44° siedende Flüssigkeit vom spec. Gew. 0,972 bei 15° dar. Es greift Glas stark an, raucht nicht an der Luft, wird durch Wasser in der Kälte nur langsam nach der Gleichung: $CH_3 CH_2 COFl + H_2O = HFl + CH_3 CH_2 COOH$ in Fluorwasserstoffsäure und Propionsäure zersetzt und liefert mit Alkoholen Ester und Fluorwasserstoffsäure, und mit Ammoniakgas Ammoniumfluorid und Propionamid. Das durch Einwirkung von Benzoylchlorid (50 g) auf Fluorzink (30 g) nach der Gleichung: $2 C_6 H_5 COCl + Zn Fl_2 = 2 C_6 H_5 COFl$

[1]) Bull. soc. chim. [3] 15, 877—879.

+ $ZnCl_2$ gewonnene *Benzoylfluorid*, C_6H_5COFl, siedet bei 154° und besitzt einen zu Thränen reizenden Geruch. Durch Wasser wird es, selbst beim Kochen, nur langsam in Fluorwasserstoffsäure und Benzoësäure zersetzt. In Berührung mit Ammoniakgas zersetzt es sich sofort in Fluorammonium und das bei 125° schmelzende Benzamid. *Wt.*

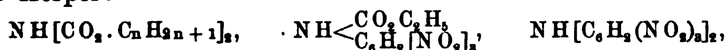
Oechsner de Coningk. Ueber eine Art der Zersetzung von Verbindungen mit Amid- oder basischem Charakter[1]). — Verfasser hat die von ihm 1895 ausgeführte Untersuchung über die Zersetzung einiger Verbindungen der Fettreihe durch Natriumhypochlorit auch auf verschiedene aromatische Verbindungen ausgedehnt. Er fand, dafs das *Benzamid* mit Hülfe ziemlich starker Hitze sich im gleichen Sinne zersetzt, wie die von ihm untersuchten fetten Amide. Das *Phtalimid* zersetzt sich ebenfalls leicht in der Wärme. Das *Salicylamid* beginnt schon bei gewöhnlicher Temperatur sich zu zersetzen. Das *Benzanilid* zersetzt sich dagegen in der Wärme nicht. Auch *Hydrobenzamid* und *Anilinchlorhydrat* werden nicht zersetzt. *o-Amidophenol* zersetzt sich ebenfalls fast nicht, p-Amidophenol dagegen leichter als sein Isomeres. Die drei isomeren *Amidobenzoësäuren* werden leicht, aber in verschiedenem Grade zersetzt. *Azobenzol* zersetzt sich kaum. *Amidoazobenzol* wird leicht zersetzt. *Urethan* zersetzt sich mit alkalischem Natriumhypochlorit bei gelinder Wärme unter Stickstoffentwickelung, beim stärkeren Erhitzen unter Entwickelung von Stickstoff und Chloräthyl. Alkalisches Natriumhypobromit wirkt schon in der Kälte in demselben Sinne auf das Urethan in concentrirt wässeriger Lösung ein. *Wt.*

Farbenfabriken vorm. F. Bayer u. Co. in Elberfeld. Verfahren zur Darstellung der Benzamid-o-sulfosäure[2]). — Danach wird o-Sulfobenzoësäure (oder eines ihrer Salze) mit Rhodanammonium bei höherer Temperatur verschmolzen. Verwendet man hierbei das saure Kaliumsalz der Säure, so verbleibt nach dem Ausziehen der Schmelze mit siedendem Alkohol als Rückstand das Kaliumsalz der *Benzamid-o-sulfosäure*, das aus Wasser in grofsen glasglänzenden Krystallen erhalten werden kann. Die Benzamid-o-sulfosäure soll zur Darstellung von Saccharin dienen. *Sd.*

Franchimont. Die Einwirkung der Salpetersäure auf Mono- und Dimethylamide[3]). — Verfasser hat seit seiner letzten Publi-

[1]) Compt. rend. 122, 34—35. — [2]) Patentbl. 3, 43; D. R.-P. Nr. 84666. — [3]) Rec. trav. chim. Pays-Bas 15, 61—65.

cation über die Einwirkung der Salpetersäure auf Mono- und Dimethylamide neues Material gesammelt, welches ihn vier Classen von verschiedenem Verhalten kennen lehrte. Gar nicht oder nur wenig angegriffen werden Nitrobenzoësäuredimethylamid, Mono- und Dimethyloxaminsäuremethyl- und -äthylester, Trichloracetmethylamid langsam, dieses bildet den Uebergang zu einer zweiten Kategorie, deren Monomethylamide unter Bildung von Stickoxyden angegriffen werden, während das entsprechende Dimethylamid in Säure und Dimethylnitroamin gespalten wird, hierzu gehören Mono- und Dimethylacetamid und die entsprechenden Derivate der Trimethylessigsäure, Heptylsäure, Bernsteinsäure, Dimethylmalonsäure, Carbaminsäure, welche alle früher beschrieben sind. Eine dritte Kategorie bilden diejenigen Monomethylamide, welche beständige Nitrokörper bilden, während ihre Dimethylamide, wie bei der zweiten Classe, Dimethylentramin und Säure liefern, so z. B. Benzolsulfonsäure, Aethylsulfonsäure und Schwefelsäure in ihren entsprechenden Derivaten. Bei einer vierten Classe wurden bei Einwirkung von HNO_3 auf die Mono- und Dimethylamide die nitrirten Monomethylamide erhalten, im letzteren Falle unter Oxydation einer Methylgruppe; die Mono- und Dimethylcarbaminsäuremethyl- und -äthylester, welche Nitrourethane liefern, sowie die Methylamide der sauren Phenole, Pikrinsäure, des o- und p-Dinitrokresols, sowie des Trinitrometakresols, letztere jedoch nur in der Hitze. Bei der Vergleichung der sauren Gruppen, welche mit dem Methylamin erst verbunden sind, lenkt der Verfasser die Aufmerksamkeit darauf, dafs die stark negativen Gruppen die directe Nitrirbarkeit begünstigen, die Anhäufung negativer Gruppen kann jedoch gegentheilig einwirken, so dafs die Körper:

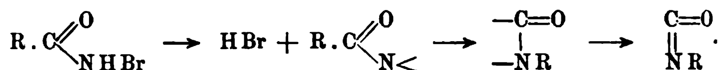


$$NH[CO_2 . C_nH_{2n+1}]_2, \quad NH{<}^{CO_2C_2H_5}_{C_6H_2[NO_2]_3}, \quad NH[C_6H_2(NO_2)_3]_2,$$

wiederum durch HNO_3 nicht angegriffen werden. Einander ganz ähnlich wirken $-COC_6H_4NO_2$ und $-COCO_2C_nH_{2n+1}$, und nicht viel anders $-CO.C.Cl_3$. $-COCH_3$ ist wenig von $-CO-C(CH_3)_3$ verschieden, $-C_6H_4[NO_2]_3$ gleicht dem Rest $-COOC_nH_{2n+1}$. Verschieden ist dagegen $-CO-CO_2C_nH_{2n+1}$ von $-CO-CO-NHCH_3$, $CO_2C_nH_{2n+1}$ und $CONH_2$, während ein wesentlicher Unterschied zwischen $-SO_2NHCH_3$ und $-SO_2C_6H_5SO_2C_2H_5$ sich nicht bei Einwirkung von HNO_3 zeigt. Besonders überraschend ist der gleichartige Einflufs der Gruppen $COOC_nH_{2n+1}$ und $C_6H_4[NO_2]$, wie er in der Kategorie 4 zum Ausdruck gelangt. *Mg.*

J. Stieglitz. Die Beckmann'sche Umlagerung. I. Chlor-

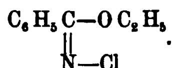
imidoester[1]. — Die Umlagerung von Hofmann: Säurebromamide in Isocyanate, erklärt Verfasser unter Annahme, dafs zuerst HBr abgespalten wird, wodurch ein einwerthiges N-Atom zurückbleibt, das zu seiner Sättigung dem Kohlenstoff Alkyl entzieht:



Analog findet die Umwandlung von Curtius: Säureazide



in Isocyanate oder deren Reduction in alkalischer Lösung unter Umlagerung in Diacylhydrazine, R.OCNH.NHCOR, statt. Gleichfalls analog ist die Umlagerung der Oxime durch PCl_3, dagegen findet ein Austausch von R und Cl in den Verbindungen RCO—NHCl nicht mehr statt, wenn das H-Atom durch Alkyl ersetzt ist. Verfasser studirte das Verhalten von *Chlorimidoäthylbenzoat*, das durch Hypochlorit auf Benzimidoäther entsteht. Farbloses Oel, macht aus JH 2 At. Jod frei, siedet bei 16 mm Druck bei 130 bis 132° ohne Zersetzung. Säuren und Alkalien wirken kaum ein. Eine Zerlegung in Isomere gelang nicht. Beim Erhitzen entsteht nicht durch Umlagerung Phenylimidochlorameisensäureäther, $ClC(OC_2H_5)NC_6H_5$, sondern zum gröfsten Theil Benzonitril nach der Gleichung: $C_6H_5C(ClN)OC_2H_5 = C_6H_5CN + ClOC_2H_5$. Der Unterchlorigsäureäther fällt der Zersetzung anheim. Das Benzonitril geht in gewisser Menge in Benzamid über, aufserdem entsteht ein Körper vom Schmelzp. 227 bis 230°, wahrscheinlich ein Phenylcyanatderivat. Das Chlorimidoäthylbenzoat entspricht wahrscheinlich der Antiformel:



Bromimidoäthylbenzoat ist ein weniger beständiges hellgelbes Oel und giebt beim Erhitzen ebenfalls hauptsächlich Benzonitril. *Mr.*

F. W. Bushong[2]) stellte *Benzimido-Aethyläther* und *Benzimido-Methyläther* dar durch Einleiten von Chlorwasserstoffgas in die äthyl- bezw. methylalkoholische Lösung von Benzonitril, Zersetzen der hierbei gebildeten salzsauren Salze der Aether durch Eintragen in 10proc. Natronlauge unter Kühlung, Extraction und fractionirte Destillation der abgeschiedenen Aether unter ver-

[1]) Chem. Centr. 68, I, 49—50; nach Amer. Chem. J. 18, 751—761. — [2]) Chem. Centr. 67, II, 243; Amer. Chem. J. 18, 490—491.

mindertem Druck. Der so gewonnene *Benzimido-Aethyläther*, $C_6H_5C(=NH,-OC_2H_5)$, siedet unter gewöhnlichem Druck bei 218° ohne Zersetzung. Der *Benzimido-Methyläther*, $C_6H_5C(=NH,-OCH_3)$, siedet unter gewöhnlichem Druck ohne Zersetzung bei 206°. Beide Aether sind farblose, bewegliche Flüssigkeiten von angenehmem Geruch, welche im reinen, trockenen Zustande monatelang aufbewahrt werden können, ohne dafs sie Zersetzung erleiden, und die selbst bei — 30° noch nicht fest werden. *Wt.*

A. Lottermoser. Zur Kenntnifs der Einwirkung von Natrium auf aromatische Nitrile [1]). Anschliefsend an Versuche R. Walther's [2]) untersuchte der Verfasser näher die Einwirkung von Benzonitril auf Anilin unter Einflufs von Natrium, und isolirte dabei entsprechend der Reactionsgleichung $2C_6H_5CN + C_6H_5NH_2 + Na_2 = C_6H_6 + NaCN + C_6H_5C(:NNa).NHC_6H_5$ resp. $C_6H_5C(:NH).NNaC_6H_5$, das schon früher von Bernthsen [3]) entdeckte *Benzenylphenylamin*, welches in der benzolischen Lösung in Form der durch Alkohol, Wasser und Säuren leicht spaltbaren Natriumverbindung entsteht. Die Base erleidet schon bei lang andauerndem Kochen (resp. Einschliefsen im Rohr) mit Wasser, leicht und vollständig mit Salzsäure Spaltung in Benzoësäure (resp. Benzanilid), Ammoniak und Anilin (resp. deren salzsaure Salze). Mit Essigsäureanhydrid bildet sie ein *Diacetylbenzenylphenylamidin* $C_6H_5C(:NCOCH_3)N(COCH_3)C_6H_5$, Krystalle, Schmelzp. 128 bis 130°. Aus Benzenylphenylamidin und salzsaurem Phenylhydrazin, wie auch aus salzsaurem Amidin und freiem Phenylhydrazin entsteht derselbe schon von Pechmann [4]) auf anderem Wege erhaltene Körper, Schmelzp. 174°, $C_6H_5C(:N.NHC_6H_5).NHC_6H_5$, dem indefs Pechmann andere Formel, $C_6H_5C(NH.NHC_6H_5):NC_6H_5$, gab. Salzsaures Hydroxylamin führte zum *Isonitrosokörper*, $C_6H_5C(:NOH)NHC_6H_5$, Nadeln, Schmelzp. 135 bis 136°. Löslich in Säuren und Alkalien, Alkohol, Aether und Benzol. Reducirt alkalische Silberlösung, giebt nicht die Liebermann'sche Nitrosoreaction. — Aus o-Toluidin, Benzonitril und Natrium entsteht das *Benzenylorthotolylamidin*, Schmelzp. 105 bis 108°, Nadeln. Sehr leicht löslich in Alkohol, Aether, Chloroform, weniger in Benzol, schwer löslich in Ligroin. Aus p-Toluidin resultirte unter denselben Bedingungen das Bernthsen'schen *Benzenylparatolylamidin*, Schmelzp. 99 bis 100°, oder ein *Körper*, $C_{17}H_{14}N_2$, der in gelben Blättchen krystallisirte, Schmelzp. 121 bis 123°, ein

---

[1]) J. pr. Chem. [2] 54, 113—131. — [2]) Daselbst [2] 50, 92. — [3]) JB. f. 1876, S. 711. — [4]) Ber. 28, 2366 und 2372.

einheitliches Platinsalz, $C_{84}H_{80}N_4Cl_6Pt$, und Oxalat ergab. Das m-Xylidin condensirte sich glatt zu *Benzenylmetaxylylamidin*, $C_6H_5C(:NH).NHC_6H_3(CH_3)_2[1,3,4,]$. Aus Ligroin Nadeln, Schmelzp. 107 bis 108°. Aus Benzylcyanid, Anilin und Natrium wurde in heftiger Reaction Bernthsen's *Phenacetphenylamin*, Schmelzp. 139°, $C_6H_5CH_2.C(:NH)NHC_6H_5$, erhalten; aus o-Tolunitril das *Orthotoluphenylamidin*, Schmelzp. 121 bis 123°, aus p-Tolunitril *Paratoluphenylamidin* vom Schmelzp. 149° (Diacetverbindung, Schmelzp. 121 bis 122°), alles Körper von mit anderen Amidinen analogen Löslichkeitsverhältnissen. *β-Naphtophenylamidin*, $(C_{10}H_7C(NH)NHC_6H_5$, Blättchen, Schmelzp. 162 bis 163°. *α-Naphtophenylamidin*, Schmelzp. 128 bis 130°. — Die Löslichkeit in organischen Solventien der mit Benzonitril, den Tolunitrilen und Naphtonitrilen dargestellten Amidine nimmt in der Reihenfolge der Aufzählung ab. Dasselbe bezieht sich auf die Ausbeuten an reinen Producten, die z. B. beim α-Naphtonitril ganz minimal waren. *v. N.*

A. Werner u. J. Subak. Ueber Stereoisomerie bei Derivaten der Benzhydroxamsäure [1]). — Verfasser haben zur Stützung der Werner'schen Auffassung über die Stereoisomerie der Benzhydroxamsäure weitere Derivate derselben dargestellt. Methyl-anti-benzhydroximsäure erhielten sie durch Einleiten von Salzsäuregas in eine gekühlte Mischung von Benzonitril und Methylalkohol, die Flüssigkeit erstarrt zu einem Krystallkuchen, der, mit Aether gewaschen, salzsauren Benzimidomethyläther darstellt:



$$C_6H_5NH + HCl + HOCH_3 = \begin{matrix} C_6H_5CO.CH_3 \\ \cdot\cdot \\ NH.HCl \end{matrix}.$$

Der mit Kalihydrat und Ausäthern erhaltene freie Imidoäther wird in der Kälte in verdünnte Hydroxylaminlösung eingetragen und die Methyl-anti-benzhydroximsäure sofort ausgeäthert:



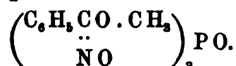
$$\begin{matrix} C_6H_5C.O.CH_3 \\ \cdot\cdot \\ NH \end{matrix} + NH_2OH = \begin{matrix} C_6H_5C.O.CH_3 \\ \cdot\cdot \\ N.OH \end{matrix}.$$

Es entsteht so ein Oel, ein Gemisch zweier Säuren, die über das mit Benzoylchlorid und Natronlauge erhaltene Benzoylderivat hinweg durch Verseifen des letzteren mit siedender Kalilauge zunächst in das Kalisalz der *β-Methylbenzhydroximsäure* und daraus durch Kohlensäure in die freie Säure übergeführt werden können. Die Säure krystallisirt aus Aether in Nadeln vom Schmelzp. 64°, ist in Wasser fast unlöslich, löst sich leicht in organischen Mitteln,

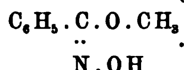
---

[1]) Ber. 29, 1153—1161.

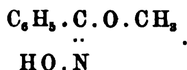
mit Ausnahme von Ligroin. Phosphorpentachlorid wirkt in der Kälte auf die ätherische Lösung unter Bildung des Phosphorsäureäthers, der aus Alkohol in Krystallen vom Schmelzp. 83° erhalten wird. Er entspricht der Formel:



Fast unlöslich in Ligroin, ganz unlöslich in Wasser. Da PCl_5 nicht umlagert, liegt die Antiverbindung vor:



Der *Benzoylester*, nach Schotten-Baumann erhalten, stellt kleine Nadeln vom Schmelzp. 54° dar und ist identisch mit der von Lossen[1]) als β-dibenzhydroxamsaures Methyl bezeichneten Verbindung. Mit Benzolsulfonsäurechlorid wird der *Benzolsulfonsäureester*, aus Alkohol Nadeln vom Schmelzp. 72°, erhalten. Aus 1 Mol. der Säure, 1 Mol. Natriumäthyl und 1 Mol. Dinitrobenzolchlorid in absolut alkoholischer Lösung resultirte der *Dinitrophenyläther*, aus Alkohol schwach gelbe Nadeln vom Schmelzp. 121°. Der *Anisyläther*, mit Anisylchlorid erhalten, krystallisirt aus Aether mit dem Schmelzp. 55°. Mit Phenylisocyanat wurde die *Carbanilidomethylantibenzhydroximsäure* in absolut ätherischer Lösung in Krystallen, die bei 115° schmelzen, erhalten. Sämmtliche Aether sind in Wasser unlöslich. — *Methylsynbenzhydroximsäure* wurde aus dem von Lossen[2]) aus dem Silbersalz der Benzoylbenzhydroxamsäure durch Behandeln mit Jodmethyl und Verseifen des Methyläthers erhaltenem Säuregemisch durch fractionirtes Ausäthern der Lösung in Kali erhalten. Die letzten Fractionen enthielten reine *Synsäure*, die in Nadeln vom Schmelzp. 44° krystallisirt und sich an der Luft unter theilweiser Isomerisation in die Antisäure verflüssigt. Mit PCl_5 wird kein Phosphorsäureester erhalten, sondern ein stechend riechendes Oel, das sich an der Luft langsam zersetzt. Concentrirte H_2SO_4 spaltet daraus CO_2 und HCl_5 ab, die schwefelsaure Lösung wurde ausgeäthert. In dem Rückstande war Anilin nachzuweisen. Der Aetherauszug enthielt Benzoëäther und Methylphenylurethan. Es liegt also eine *Synsäure*, die die Beckmann'sche *Umlagerung* erleidet, vor. Formulirung:



[1]) Ann. Chem. 281, 236. — [2]) Daselbst, S. 226.

Ihre Aether wurden in analoger Weise dargestellt: *Benzoylester*, aus Aether krystallisirt, Schmelzp. 55°; *Dinitrophenylester*, aus Alkohol gelbliche Nadeln, Schmelzp. 152°; *Anisylester*, Krystalle aus Aether vom Schmelzp. 96 bis 98°, leicht zersetzlich. Die *Carbanilidoverbindung*, aus Aether umkrystallisirt, schmilzt bei 117°. Benzolsulfonsäurechlorid bewirkt Beckmann'sche Umlagerung. Die Verschiedenheit der Carbanilido- und Dinitrophenylkörper, die nur geringe Schmelzpunktsverschiedenheiten zeigen, ergiebt sich durch die starke Schmelzpunktsdepression von Gemischen der Isomeren. *Mr.*

E. van Leent. Einwirkung von Methylalkoholkali auf die Trinitrobenzoësäure, $CO_2H[NO_2]_3$ (1, 2, 4, 6)[1]. — E. van Leent erhielt durch Einwirkung von Methylalkoholkali auf die symmetrische Trinitrobenzoësäure einen Körper von der Formel: $\{C_6H_2.[NO_2]_3CO_2H.CH_3OK\}_2CH_3OH$(?), welcher sich von dem analogen Product aus Trinitrobenzol [E. Lobry de Bruyn u. van Leent (Rec. trav. chim. Pays-Bas 14, 150)] durch die Abwesenheit von Wasser unterscheidet. Er bildet braunrothe Krystalle von lebhaftem metallischen Goldglanz, färbt sich am Licht oberflächlich violett, und wird durch Wasser unter Abscheidung von salpetriger Säure zersetzt. Alkali bewirkt diese Zersetzung natürlich gleichfalls, das hierbei entstehende Product wurde nicht in reiner Form isolirt. *Mg.*

W. J. Elliott[2]) erhielt bei der *Einwirkung von Chloroform und wässriger Kalilauge auf Metamidobenzoësäure* eine *Verbindung* von der Formel $C_8NH_7O_3$, welche in allen Lösungsmitteln unlöslich, sich beim Erhitzen über 300° ohne zu schmelzen zersetzt, und ebenso beim Kochen mit Wasser und Alkalien sich unter Rückbildung von Metamidobenzoësäure zersetzt. Mit Phenylhydrazin giebt sie kein Hydrazon, sondern auch Metamidobenzoësäure und eine in rothen, bei 116° unter Zersetzung schmelzenden, in Alkohol, Aether und Benzol leicht, in Wasser schwer löslichen Nadeln krystallisirende *Disazoverbindung*, $C_6H_5-N=N-CH=CH-N=N-C_6H_5$. Hiernach scheint die Verbindung $C_8NH_7O_3$, die Constitution eines *Diamidodicarboxybenzoïns*, $C_7NH_6O_2CH(OH)COC_7NH_6O_2$, zu besitzen. *Wt.*

Ira Remsen, R. N. Hartman und Muckenfufs. Ueber die Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf p-Sulfaminbenzoësäure[3]).

[1]) Rec. trav. chim. Pays-Bas 15, 88—91. — [2]) Chem. Soc. J. 69, 1513. — [3]) Chem. Centr. 67, I, 748 und Amer. Chem. J. 18, 150—170.

— Während die Einwirkung von PCl_5 auf Benzolsulfimid nach Remsen und Dohme unter Bildung von o-Chlorcyanbenzol $NC.C_6H_4.Cl$ verläuft, wurde mit p-Sulfaminbenzoësäure bei 70° ein bei 82° schmelzendes Phosphorchlor-p-sulfaminbenzoësäurechlorid, $ClOC-C_6H_4.SO_2N:PCl_3$, erhalten. Erhitzt man letzteres auf 146 bis 200°, so spaltet sich unter Bildung von *p-Cyanbenzolsulfochlorid*, Schmelzp. 111 bis 112°, Phosphoroxychlorid ab. Dieses geht bei 205° unter Entwickelung von SO_2 in *p-Chlorcyanbenzol* über. Der Stickstoff wandert also aus der Seitenkette in den Kern. Beim Kochen mit Wasser geht das Sulfochlorid in p-Cyanbenzolsulfonsäure, $NC-C_6H_4SO_3H$, über. An Stelle von Chlor treten im Sulfochlorid Amido-, Anilido- oder analoge Gruppen ein. Das *p-Cyansulfonamid*, Schmelzp. 168 bis 169°, wird durch Erhitzen mit Wasser auf 200° zu der *Sulfaminbenzoësäure* verseift. Das *p-Cyanbenzolsulfanilid* schmilzt bei 112° und wird mit Natronlauge in p-Sulfanilidobenzoësäure, $HOOC.C_6H_4SO_2NH.C_6H_5$, verwandelt, die unter Zersetzung bei 252 bis 253° schmilzt. Ihr Baryumsalz hat 5, das Kaliumsalz 2 Mol. Wasser. Das *p-Cyanbenzolsulfo-o-toluid* schmilzt bei 122 bis 123°, die daraus erhaltene Säure bei 246 bis 247°. Das m-Toluid, Schmelzp. 128°, liefert eine Säure vom Schmelzp. 241 bis 242°. Bildet Baryumsalze mit 5 und 3 Mol. Wasser. Das p-Toluid schmilzt bei 151 bis 152°, sein Verseifungsproduct bei 281 bis 283°, dessen Baryumsalz 1 Mol. Wasser bindet. p-Chlorcyanbenzol, direct aus p-Sulfaminbenzoësäure bei 250° zu erhalten, schmilzt bei 93 bis 94°, riecht nach Nitrobenzol und ist identisch mit dem in der Sandmeyer'schen Reaction aus Chloranilin erhaltenen Producte. *Mr.*

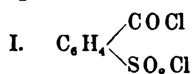
Ira Remsen u. A. M. Muckenfuſs[1]) berichteten über *Umwandlungen von p-Sulfaminbenzoësäure unter dem Einfluſs der Wärme.* Bei dreistündigem Erhitzen der *p-Sulfaminbenzoësäure* auf 285° erhielten sie eine Verbindung, welche durch Wasser sofort und vollständig in das saure Ammoniumsalz der p-Sulfobenzoësäure übergeführt wird. Bei diesem Vorgange vertauscht also die Amidogruppe der p-Sulfaminbenzoësäure ihren Platz mit der Hydroxylgruppe des Carboxyls und das entstandene Amid wird durch Wasser hydrolysirt. Beim längeren Erhitzen der p-Sulfaminbenzoësäure auf 220 bis 235° erhält man neben diesem Körper noch drei Verbindungen, nämlich eine dem Diamid der p-Sulfobenzoësäure isomere Verbindung, eine der p-Sulfaminbenzoësäure isomere Säure und p-Sulfobenzoësäure. Das dem Diamid

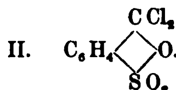
---

[1]) Chem. Centr. 67, II, 33; Amer. Chem. J. 18, 349—365.

der p-Sulfobenzoësäure isomere Product hat die Formel $C_6H_4(-SO_2NH_2, -CONH_2)$, krystallisirt in charakteristischen, kleinen, in Wasser sehr wenig, in Alkohol, Aether, Chloroform, Benzol und Ligroin nicht löslichen Tafeln und wird, weil es beim Erhitzen nicht schmilzt, als *unschmelzbares Diamid* bezeichnet. Von Säuren wird es nicht angegriffen, von Alkalien unter Abspaltung des Gesammtstickstoffs als Ammoniak in p-sulfobenzoësaures Salz übergeführt. Das normale Diamid der p-Sulfobenzoësäure dagegen schmilzt bei 130°, reagirt, wie das unschmelzbare Diamid, neutral, ist in Alkalicarbonaten nicht, in heifsem Wasser und Alkohol aber löslich. Beim Erhitzen mit Salzsäure auf 200° wird es in das saure Ammoniumsalz der p-Sulfobenzoësäure, beim Erhitzen mit Natronlauge in p-Sulfaminbenzoësäure, aber nicht in p-Sulfobenzoësäure übergeführt. Die beim Erhitzen der p-Sulfaminbenzoësäure neben dem unschmelzbaren Diamid entstehende, der p-Sulfaminbenzoësäure isomere Säure wird als *Iso-p-sulfaminbenzoësäure* bezeichnet. Sie wird aus dem Erhitzungsproduct durch heifsen Alkohol extrahirt. Das *Baryumsalz*, $[C_6H_4(SO_2NH_2)COO]_2Ba.3H_2O$, bildet dünne, voluminöse, sich innig verfilzende Nadeln. Das *Ammoniumsalz* ist ebenfalls krystallinisch, dagegen das Calcium-, Strontium-, Magnesium-, Zink- und Bleisalz amorph, während die entsprechenden Salze der eigentlichen p-Sulfaminbenzoësäure gut krystallisiren. Durch Kalilauge wird die Iso-p-sulfaminsäure nicht angegriffen und nur beim Schmelzen mit wasserfreiem Aetzkali in p-Oxybenzoësäure übergeführt. Beim Erhitzen mit Salzsäure auf 270° wird sie schwerer angegriffen, wie die p-Sulfaminbenzoësäure, aber es entsteht die gleiche Säure, wie aus dieser Säure. Während die p-Sulfaminbenzoësäure leicht in das schmelzbare Diamid der p-Sulfobenzoësäure übergeht, gelingt es nicht, ein Amid der Iso-p-sulfaminbenzoësäure zu erhalten und ebenso auch nicht, die Iso-p-sulfaminbenzoësäure oder das unschmelzbare Diamid in die isomeren, normalen Verbindungen überzuführen. *Wt.*

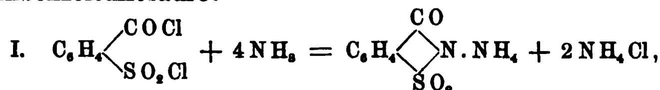
Ira Remsen. Untersuchungen über die zwei isomeren Chloride der o-Sulfobenzoësäure[1]). — Die o-Sulfobenzoësäure bildet, wie Verfasser gezeigt hat, zwei Chloride, die der Formel I. und II. entsprechen:

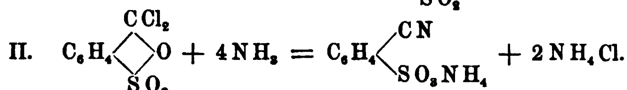




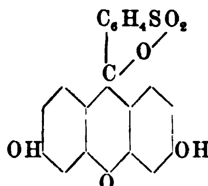
[1]) Chem. Centr. 68, I, 231—232; Amer. Chem. J. 18, 791—794.

Das Chlorid I. schmilzt bei 76°, das zweite bei 21,5 bis 22,5°. Mit Ammoniak bildet das erste Benzoësäuresulfinid, das zweite o-Cyanbenzolsulfosäure:

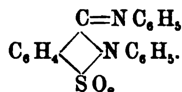




Die beiden Chloride reagiren, obwohl nicht umwandelbar, wie tautomere Verbindungen, so dafs sich nicht vorhersagen läfst, ob bei einer Reaction verschiedene oder dieselben Producte, ob symmetrische oder asymmetrische Körper gebildet werden. Durch Ammoniak und aromatische Amine werden aus beiden Chloriden verschiedene Producte gebildet; Wasser, Phenole und Benzol geben identische Verbindungen. Wasser giebt in beiden Fällen p-Sulfobenzoësäure, Phenol ihren symmetrischen Diphenyläther. Mit Resorcin wird das asymmetrische Sulfofluoresceïn erhalten:



Benzol und Aluminiumchlorid giebt mit beiden das o-Benzoyldiphenylsulfon, $C_6H_5CO.C_6H_4.SO_2C_6H_5$. Das symmetrische und asymmetrische Anilid lassen sich beide in das nämliche Dianil durch $POCl_3$ und P_2O_5 überführen:



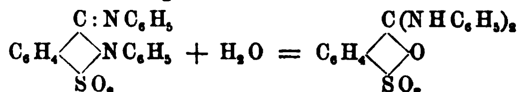
Dieses Dianil bildet beim Erwärmen mit Eisessig oder alkoholischem Kali asymmetrisches Anilid, mit Salzsäure das symmetrische Anilid zurück. *Mr.*

Ira Remsen u. R. S. MacKee. IV. Reinigung der Chloride und Einwirkung verschiedener Reagentien auf dieselben[1]). — o-Sulfobenzoësäure wird mit PCl_5 in das Gemisch der Chloride übergeführt, $POCl_3$ abdestillirt und das Reactionsproduct in Eiswasser eingetragen und gewaschen. Das höher schmelzende

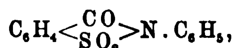
[1]) Chem. Centr. 68, I, 232—233 u. Amer. Chem. J. 18, 794—809.

Chlorid wird isolirt durch Lösen des Gemenges in Chloroform und Schütteln mit wässerigem Ammoniak, wobei die niedrig schmelzende Verbindung angegriffen wird, dann wird aus Ligroin umkrystallisirt. Das niedrig schmelzende Chlorid wird zum Theil durch fractionirte Krystallisation aus Aether und Ligroin, sowie mechanisch durch Auslese gereinigt. — Derivate der Chloride: Mit Phenol wurde neben *Diphenyläther*, $C_6H_5CO_2 . C_6H_4SO_3C_6H_5$, Schmelzp. 117 bis 118°, *Chlorphenyläther*, $C_6H_5CO_2 . C_6H_4 . SO_2Cl$, in Form des daraus durch Ammoniak entstehenden o-Sulfaminbenzoësäurephenylester, $C_6H_5CO_2 . C_6H_4 . SO_2NH_2$, Schmelzp. 131 bis 132°, erhalten, die Ausbeute an letzterem sinkt bei steigender Temperatur. Der Diphenyläther wird durch Ammoniak in das Sulfimid, durch Salzsäure und Aetzkali in o-Sulfobenzoësäure verwandelt. Das Sulfofluoresceïn ist ein wasserunlöslicher, braungelber Körper, der rothe Alkalilösungen giebt. Das hoch schmelzende Chlorid giebt mit Anilin ein Anilid, Schmelzp. 194 bis 195°, das niedrig schmelzende giebt ein nicht schmelzbares Anilid, daneben aber etwas von dem Anilid vom Schmelzp. 194°, das seine Entstehung vorhergehender Umlagerung verdankt, ebenso wie bei Einwirkung von Ammoniak stets aus dem niedrig schmelzenden etwas hoch schmelzendes Chlorid neben dem o-cyanbenzolsulfonsauren Ammonium erhalten wird. Dagegen tritt beim Schütteln mit Wasser keine Umlagerung ein. Beide Chloride geben mit Benzol o-Benzoylbenzolsulfonchlorid und o-Benzoyldiphenylsulfon, ein Isomeres des letzteren wurde nicht beobachtet. *Mr.*

Ira Remsen und J. R. Hunter. V. Die Beziehungen der Anilide [1]. — Behandelt man die Anilide mit Phosphoroxychlorid und Phosphorpentoxyd, so erhält man aus beiden einen hellgelben, bei 189,5° schmelzenden Körper, das Dianilid der o-Sulfobenzoësäure, das aus *kaltem* Eisessig umkrystallisirt werden kann, dagegen mit heifsem Eisessig das unschmelzbare Anilid zurückbildet:



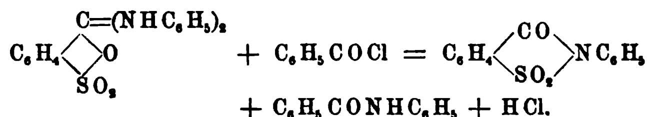
Ebenso wirkt alkoholisches Kali. Dagegen führt concentrirte HCl beim Erhitzen in das früher beschriebene Anil:



über, das mit Anilin das schmelzbare symmetrische Anilid zurückbildet. Dasselbe Anil ist auch aus dem unschmelzbaren unsym-

[1]) Chem. Centr. 68, I, 233—234 u. Amer. Chem. J. 18, 809—818.

metrischen Anilid durch Kochen mit Benzoylchlorid neben Benzanilid zugänglich:



Diese Reactionen beweisen, dafs in dem unschmelzbaren Anilid die Anilinreste unversehrt sind, und zeigen seine asymmetrische Constitution. *Mr.*

Ira Remsen und W. J. Karslake. VI. o-Cyanbenzolsulfonsäure[1]. — Wässeriges Ammoniak bei 0° wirkt auf ein Gemisch der Chloride unter Bildung des *Ammonsalzes der o-Cyanbenzolsulfonsäure,* das durch Filtriren und Auswaschen des Filtrats mit Aether von dem gleichzeitig entstandenen Ammonsalz des Sulfinids getrennt wird. Das Salz $NC.C_6H_4.SO_3NH_4$ bildet rosettenförmige oder traubige Aggregate farbloser Nadeln. Das *Natriumsalz,* $NC.C_6H_4SO_3Na.H_2O$, grofse prismatische Tafeln. Das *Kaliumsalz* ist dem Ammonsalz sehr ähnlich. Das Baryumsalz, $(NC.C_6H_4SO_3)_2Ba.2H_2O$, weifse, seideglänzende Krusten. Versetzt man dieses Salz mit der zur Fällung des Baryums nöthigen Menge Schwefelsäure, so resultirt nicht die freie Cyanbenzolsulfosäure, sondern dünne Nadeln der o-Benzaminsulfonsäure, $CH_2N.OC.C_6H_4SO_2OH.H_2O$, Schmelzp. 181 bis 182°. Ihre Salze entstehen aus denen der Cyanbenzolsulfosäure durch einen Ueberschufs an Base. Das *Ammonsalz,* $H_2NOC.C_6H_4SO_3NH_4$, dünne Nadeln, die bei 219 bis 220° schmelzen. *Kaliumsalz,* $H_2NCOC_6H_4SO_3K.H_2O$, anscheinend monoklin; *Natriumsalz,* $H_2NOC.C_6H_4SO_3Na.2H_2O$, prismatische Tafeln. *Baryumsalz,* aus dem Ammonsalz und Aetzbaryt, krystallisirt aus verdünntem Alkohol mit 5 Mol. H_2O. *Mr.*

F. von Heyden Nachfolger in Radebeul bei Dresden. Verfahren zur Darstellung von Benzoësulfonimiden[2]. — o-Toluolsulfonamide, speciell o-Toluolsulfonamid und dessen p-Nitrosubstitutionsproduct, werden in Alkali oder Erdalkali gelöst und der elektrolytischen Oxydation unterworfen. *Sd.*

Nach dem der Société chimique des Usines du Rhône anciennement Gilliard, P. Monnet et Cartier in Lyon[3] patentirten Verfahren zur *Darstellung von Saccharin* wird zunächst

---

[1] Chem. Centr. 68, I, 234—235 und Amer. Chem. J. 18, 819—828. — [2] Patentbl. 2, 183; D. R.-P. Nr. 85491 v. 21. April 1895. — [3] Patentbl. 18, 849; D. R.-P. Nr. 94948.

o-Sulfobenzaldehyd mit Phosphorpentachlorid in das *Chlorid* C_6H_4 (–CHCl–, –SO_2–)O vom Schmelzp. 114° übergeführt und dieses durch Erhitzen mit Ammoniak im Autoclaven in das entsprechende *Amid* C_6H_4[–CH(NH_2)–, –SO_2–]O umgewandelt, welches dann nach der Gleichung: C_6H_4[–CH(NH_2)–, –SO_2–]O + O = C_6H_4 (–CO–, –SO_2–)NH + H_2O durch den Luftsauerstoff in *Saccharin* übergeht. *Wt.*

Hirsch. Verfahren zur Herstellung von Saccharin[1]). — Stilbensulfosaures Natrium wird mit Phosphorpentachlorid behandelt. Das feste Sulfochlorid wird in das Amid und schliefslich, wie beim Benzoësäuresulfimid, in ein Imid umgewandelt. *Sd.*

B. Jaffé und Darmstädter in Charlottenburg. Verfahren zur Reinigung von Saccharin[2]). — Zur Reinigung des Rohsaccharins vom p-Benzoësäuresulfonamid benutzt man die Thatsache, dafs das Sulfonamid in aromatischen Kohlenwasserstoffen (Xylol) in der Hitze fast unlöslich ist, während das *Saccharin* von diesen Lösungsmitteln leicht aufgenommen wird und aus denselben beim Erkalten nahezu vollständig wieder auskrystallisirt. *Sd.*

H. Langbein. Untersuchung der Handelssaccharine mit Hülfe der calorimetrischen Bombe[3]). — Um festzustellen, ob im Saccharin, dem Anhydrid der o-Sulfaminbenzoësäure, p-Sulfaminbenzoësäure enthalten sei, wird die Bestimmung der Verbrennungswärme des fraglichen Präparates empfohlen. Mittelst der Mahler'schen Bombe wurde für reines Saccharin die Verbrennungswärme für 1 g zu 4753,1 cal., für die p-Sulfaminbenzoësäure zu 4307,3 cal. festgestellt. Saccharin, dem die p-Säure beigemengt ist, wird daher eine zu kleine Verbrennungswärme ergeben. In diesem Falle wird das Präparat in Aceton gelöst und mit Petrol äther partiell gefüllt. In der ersten Ausscheidung hat sich die p-Sulfaminbenzoësäure angereichert, so dafs die Verbrennungswärme dieser Partie noch kleiner ausfällt. Aus deren Werth, dem Gewicht der ausgefällten Fraction und dem Gesammtgewicht des im Aceton gelösten Saccharins, läfst sich der Gehalt an p-Säure mit grofser Genauigkeit berechnen. — Aus den Beleganalysen geht hervor, dafs das *Sulfinid* und die *Krystallose* der chemischen Fabrik von Heyden, das *Sucrin* der Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer u. Co. und der *Süfsstoff Monnet I*, Gilliard, P. Monnet u. Cartier, Lyon, frei von p-Sulfaminbenzoë-

[1]) Monit. scientif. [4] 10, 76; Franz. Pat. Nr. 248675 vom 5. Juli 1895. — [2]) Ber. 29, Ref. 723; D. R.-P. Nr. 87287. — [3]) Zeitschr. angew. Chem. 1896, S. 486.

säure sind, während das *raffinirte Saccharin* von Fahlberg, List u. Co. 0,37 Proc. p-Säure enthält. *H. G.*

R. Hefelmann [1]) untersuchte die *Löslichkeit von o-Anhydrosulfaminbenzoësäure (Saccharin) und p-Sulfaminbenzoësäure* in Aether und fand, dafs 100 ccm gewöhnlicher, wasserfreier Aether bei 15° von 1 g reinem Saccharin 83,5 Proc., von p-Sulfaminbenzoësäure nur 1,95 Proc., von 300fach süfsendem, aus 65 Proc. Saccharin und 35 Proc. p-Sulfaminbenzoësäure bestehendem Saccharin 68 Proc. lösen. Im letzteren Falle bleibt also fast alle Parasäure ungelöst zurück. Ferner löst sich 1 g reines Saccharin in 132 ccm Aether, 1 g 300fach süfsendes Saccharin in 2900 ccm Aether und 1 g p-Sulfaminbenzoësäure noch nicht in 7800 ccm Aether. *Wt.*

Hugo Eckenroth und Karl Klein. Ueber die Einwirkung einiger sauerstoffhaltiger Halogenverbindungen auf Benzoësäuresulfinidnatrium (Saccharin) [2]). — Durch Einwirkung von Aethyljodid auf das Natriumsalz des Benzoësäuresulfinids haben Fahlberg und List [3]) den Aether dieser Verbindung erhalten. Auch andere Halogenverbindungen treten mit derselben Leichtigkeit mit dem Benzoësäuresulfinidnatrium in Reaction. — *Acetonyl-o-benzoësäuresulfinid*, $C_6H_4<\substack{CO\\SO_2}>N.CH_2.CO.CH_3$, entsteht, wenn das Natriumsalz mit etwas mehr als der berechneten Menge Monochloraceton auf dem Wasserbade am Rückflufskühler etwa sechs Stunden lang erhitzt wird. Der Krystallbrei wird durch Auswaschen mit kaltem Wasser von Chlornatrium befreit und aus kochendem Alkohol umkrystallisirt. Man erhält auf diese Weise schöne, lange, weifse Nadeln, welche bei 143° schmelzen, in kochendem Wasser, Alkohol, Benzol, Eisessig, Chloroform und Aceton leicht löslich sind, und den süfsen Geschmack des Ausgangsmaterials vollständig verloren haben. Das *Hydrazon* bildet feine, goldgelbe Nadeln, die bei 166° schmelzen, sich schwer in heifsem Wasser und in Alkohol, leichter in heifsem Benzol lösen. Bei Behandlung der Verbindung mit wässriger Natronlauge tritt eine tiefere Zersetzung ein. Es spaltet sich Acetonalkohol ab, dessen Nachweis dadurch erbracht wird, dafs man Jodlösung in die mit Natronlauge erhaltene Reactionsmasse giebt, wodurch Jodoform genau in der berechneten Menge gebildet wird. Das o-Benzoësäuresulfinid geht unter Abgabe von Ammoniak in

[1]) Chem. Centr. **67**, I, 1231; Pharm. Centr.-H. **37**, 279—280. — [2]) Ber. **29**, 329—332. — [3]) JB. f. 1887, S. 1877.

o-Sulfobenzoësäure über. — *Acetonyl-o-brombenzoësäuresulfinid*, $C_6H_3Br<^{CO}_{SO_2}>N.CH_2.CO.CH_3$, entsteht bei Einwirkung von Brom auf die vorher beschriebene Verbindung durch Erhitzen im geschlossenen Rohre auf 120° während zwei Stunden. Der Schmelzpunkt der in feinen, weifsen Nadeln krystallisirenden Verbindung liegt bei 168°. — *Phenacyl-o-benzoësäuresulfinid*, $C_6H_4<^{CO}_{SO_2}>N.CH_2.CO.C_6H_5$, entsteht, wenn das Natriumsalz und Bromacetophenon in molekularem Mengenverhältnifs im Paraffinbade zwei Stunden lang auf 150° erhitzt werden. Die anfangs flüssige Masse wird später fest, durch kochendes Wasser wird das gebildete Bromnatrium entfernt und das Reactionsproduct in viel heifsem Eisessig gelöst. Es werden beim Erkalten schöne Krystalle vom Schmelzp. 194,5° erhalten, welche in heifsem Alkohol, Aether und Chloroform löslich sind, unlöslich in Wasser. Das *Phenylhydrazon* bildet gelbe, feine Nadeln vom Schmelzp. 168°. Bei Einwirkung von alkoholischer Kalilauge auf die Substanz im Wasserbade geht dieselbe rasch mit tief dunkelrother Farbe in Lösung; bei Zugabe von Salzsäure schied sich nach einiger Zeit ein ölartiger Körper aus, der allmählich fest wurde und nach dem Reinigen durch Umkrystallisiren aus Alkohol gelbliche, sternförmig gruppirte Nadeln vom Schmelzp. 160° darstellte. Dieser Körper ist die *Phenacylsulfamidobenzoësäure*, $C_6H_4<^{COOH}_{SO_2NH.CH_2COC_6H_5}$, welche mit Kali und Natron gut krystallisirende Salze giebt. *Hr.*

Hugo Eckenroth und Georg Koerppen. Ueber einige Derivate des o-Benzoësulfinids (Saccharin) [1]. — Im Anschlufs an die Untersuchung von Eckenroth und Klein [2]) wurde die Einwirkung einiger Halogenverbindungen auf *Saccharinnatrium*, $C_6H_4<^{SO_2}_{CO}>N.Na$, studirt, wobei folgende Körper erhalten wurden: *Benzyl-o-benzoësäuresulfinid*, $C_6H_4<^{CO}_{SO_2}>N.CH_2.C_6H_5$. Es entsteht bei etwa 20stündigem Kochen von Saccharinnatrium mit viel überschüssigem Benzylchlorid. Es bildet gereinigt glänzende, durchsichtige, farblose Nadeln, die bei 118° schmelzen, löst sich in den meisten organischen Lösungsmitteln und schmeckt nicht süfs. — Durch Erwärmen mit alkoholischem Natron geht es in das Natronsalz der *Benzyl-o-amidosulfobenzoësäure*, $C_6H_4<^{COOH}_{SO_2NH.CH_2C_6H_5}$,

---

[1]) Ber. 29, 1048. — [2]) Daselbst, S. 329.

über. Die freie Säure ist ein in Wasser unlösliches, in Alkohol, Aether und Benzol lösliches Oel. — Das *Natronsalz*, $C_{14}H_{12}O_4NSNa$, krystallisirt in feinen, rosettenförmig gruppirten Nädelchen aus. — Das *Baryumsalz*, $(C_{14}H_{12}O_4NS)_2Ba$, ist ein krystallinisches Pulver, aus mikroskopischen, durchsichtigen Täfelchen bestehend. — *p-Nitrobenzyl-o-benzoësäuresulfinid*, $C_6H_4<^{CO}_{SO_2}>N.CH_2.C_6H_4.NO_2$. 10 g Saccharinnatrium und 9 g p-Nitrobenzylchlorid werden, innig verrieben, vorsichtig auf 200° erhitzt, wobei die Masse zu schmelzen beginnt. Das erst aus Eisessig, dann aus Alkohol umkrystallisirte Product bildet hellgelbe, feine Nadeln vom Schmelzp. 175,5 bis 176°. Es ist unlöslich in Wasser, schwer in kaltem, leichter löslich in heifsem Alkohol, siedendem Eisessig und Benzol. — Die daraus durch Erwärmen mit alkoholischem Natron gewonnene *p-Nitrobenzyl-o-amidosulfobenzoësäure*, $C_6H_4<^{COOH}_{SO_2.NH.C_7H_6NO_2}$, fällt aus der alkalischen Lösung zunächst als Oel aus, das später zu feinen Nadeln erstarrt. Sie bildet aus heifsem Wasser umkrystallisirt schwach gelblich gefärbte Krystalle, die bei 152° erweichen und bei 170° schmelzen. Sie ist sehr leicht löslich in Alkohol und siedendem Wasser, in Aether und Benzol nahezu unlöslich. — Das *Kaliumsalz*, $C_{14}H_{11}O_6SN_2K$, bildet, aus heifsem Wasser umkrystallisirt, glänzende, durchsichtige Rhomben. — Das *Baryumsalz*, $(C_{14}H_{11}O_6SN_2)_2Ba$, durch Fällen der heifsen Ammonsalzlösung mit Chlorbaryum und Umkrystallisiren des Niederschlages aus heifsem Wasser erhalten, bildet glänzende, durchsichtige Tafeln. — *Acetyl-o-benzoësäuresulfinid*, $C_6H_4<^{CO}_{SO_2}>N.CO.CH_3$. Acetylchlorid regenerirt aus Saccharinnatrium das Saccharin, Essigsäureanhydrid hingegen wirkt unter starker Erwärmung ein unter Bildung des Acetylkörpers. Zur Vollendung der Reaction wird noch einige Zeit erwärmt. Aus Alkohol umkrystallisirt bildet die Verbindung glänzendweifse Blättchen, in siedendem Wasser und Alkohol ziemlich löslich. Durch verdünnte Natronlauge wird sie in Natriumacetat und Saccharin zerlegt, die Rückbildung letzterer Verbindung gelingt auch durch Aufkochen mit Salzsäure. — Die *Einwirkung von Aethylenbromid auf Saccharinnatrium* findet bei Anwesenheit von etwas Alkohol lebhaft statt und liefert hauptsächlich *Bromäthyl-o-benzoësäuresulfinid*, $C_6H_4<^{CO}_{SO_2}>N.C_2H_4Br$, neben wenig *Aethylen-di-o-benzoësäuresulfinid*, $(C_7H_4O_3SN)_2C_2H_4$. Das Bromäthyl-o-benzoësäuresulfinid

bildet weifse, glasglänzende Nadeln vom Schmelzp. 96°, die in Wasser unlöslich, leicht löslich in den bekannten Lösungsmitteln sind. *H. G.*

Alfred Einhorn. Ueber die Reduction der Benzylamincarbonsäuren [1]). — Während die Versuche von Friedländer und Mosczyc [2]) ergeben haben, dafs bei der Reduction der p-Dimethylbenzylamincarbonsäure mit Natriumamalgam in wässriger und saurer Lösung Spaltung in Dimethylamin und p-Toluylsäure erfolgt, ist es dem Verfasser gelungen, durch Einwirkung von Natrium auf die amylalkoholische Lösung hydrirte Benzylamincarbonsäuren zu erhalten. Derartige Reductionen erfordern ein genaues Ausprobiren der richtigen Reactionsbedingungen, wenn sie zu einheitlichen Producten führen sollen. Reducirt man mit zu wenig Natrium, so ist dem Endproduct Ausgangsmaterial beigemengt, bei zu langer Einwirkung entstehen unter Stickstoffabspaltung stickstofffreie Producte. — Die Hexahydrobenzylamincarbonsäuren entstehen in zwei geometrisch isomeren Formen, einer cis- und einer trans-Modification. Während letztere krystallisirte Substanzen sind von ausgeprägt saurem Charakter, bilden die cis-Verbindungen, die sich nach dem Ausschütteln des Reactionsgemisches im Amylalkohol vorfinden, Oele von betäubendem, basischem Geruch, die aus alkalischen Lösungen mittelst neutraler Lösungsmittel extrahirt werden können, also wahrscheinlich betaïnartige Constitution besitzen. Folgende Verbindungen wurden beschrieben: *cis-Hexahydro-p-benzylamincarbonsäure*, $C_6H_{10}(C\overset{1}{O}OH)(CH_2\overset{4}{N}H_2)$. Das salzsaure Salz krystallisirt aus Alkohol in langen, dünnen Nadeln vom Schmelzp. 235°. — Das *Platindoppelsalz* bildet orangefarbene Nadeln, Schmelzp. 208 bis 209°; das *Aurochlorat* feine, gelbe Nädelchen vom Schmelzp. 215 bis 217°. — *o-Diäthylbenzylamincarbonsäure*, $C_6H_4\overset{1}{C}OOH\overset{2}{C}H_2N(C_2H_5)_2$, wurde aus o-Chlormethylbenzamid, $C_6H_4\overset{1}{C}H_2Cl\overset{2}{C}ONH_2$ [3]), durch Einwirkung von Diäthylamin und nachherige Verseifung des Diäthylbenzylamincarbonsäureamids mit Salzsäure dargestellt und reducirt. — Die *cis-Hexahydro-o-diäthylbenzylamincarbonsäure*, $C_6H_{10}\overset{1}{C}H_2N(C_2H_5)_2\overset{2}{C}OOH$, ist ein betäubend und basisch riechendes Oel. — Das *salzsaure Salz* krystallisirt aus Alkohol in Nadeln vom Schmelzp. 236 bis 238°. — Das *Golddoppelsalz* bildet kleine,

[1]) Ber. 29, 1590. — [2]) Ber. 28, 1140. — [3]) Gabriel, Ber. 20, 2234.

bei 190° schmelzende Prismen; das *Platindoppelsalz* — schöne orangefarbene Nadeln — schmilzt bei 198°. — Die *trans-Hexahydro-o-diäthylbenzylamincarbonsäure* krystallisirt aus Aceton in feinen, langen, geruchlosen Nadeln vom Schmelzp. 97°; das *Aurochlorat* bildet kleine Nadeln vom Schmelzp. 115°; das *Pikrat* bildet durchscheinende Krystalle und schmilzt bei 135°. — Als Nebenproduct entsteht *o-Oxymethylhexahydrobenzoësäure*, $C_6H_{10}\overset{1}{C}H_2OH\overset{2}{C}OOH$, vom Schmelzp. 113,5°. — Die trans-Modification wird durch Erhitzen mit amylalkoholischem Kali in die cis-Modification umgelagert. — *p-Diäthylbenzylamincarbonsäure*, $C_6H_4\overset{1}{C}OOH\overset{4}{C}H_2N(C_2H_5)_2$, wurde aus *ω-Chlor-p-toluylsäure*, $C_6H_4\overset{1}{C}OOH\overset{4}{C}H_2Cl$, und Diäthylamin dargestellt. Sie krystallisirt aus einer Alkoholbenzollösung in salmiakähnlichen Krystallen vom Schmelzp. 150°. — Das *salzsaure Salz* bildet grofse Prismen, die 2 Mol. Krystallwasser enthalten und getrocknet bei 185° schmelzen. — Das *Goldsalz* besteht aus gelben, flachen Blättchen (Schmelzp. 156°), das *Platinsalz* aus orangefarbenen Prismen (Schmelzp. 202 bis 208°). — Das *Pikrat* bildet lange, gelbe Nadeln vom Schmelzp. 174 bis 176°. — *cis-Hexahydro-p-diäthylbenzylamincarbonsäure*, $C_6H_{10}\overset{1}{C}OOH.\overset{4}{C}H_2N(C_2H_5)_2$, ist ein betäubend riechendes Oel vom Siedep. 275 bis 278°. — Das *salzsaure Salz* krystallisirt in feinen Nadeln vom Schmelzp. 166 bis 167°. — Das *salzsaure Salz* der *trans-Hexahydro-o-p-diäthylbenzylamincarbonsäure* bildet glänzende Blättchen vom Schmelzp. 195°, das *Goldsalz* prismatische Nadeln vom Schmelzp. 162 bis 163°. — Das *Pikrat* besteht aus gelben Nadeln vom Schmelzp. 163 bis 164°. — Das *salzsaure Salz* der *Hexahydrophenylamidoessigsäure*, $C_6H_{11}.CH(NH_2).COOH$, die durch Reduction der Phenylamidoessigsäure erhalten wird, krystallisirt aus absolutem Alkohol in Nadeln, die 2 Mol. Alkohol enthalten, und schmilzt bei 232°. — Als Nebenproduct entsteht eine bei 133° schmelzende Verbindung, vielleicht Hexahydromandelsäure. — Bei energischer Reduction von *Benzylamin* mit Natrium und Amylalkohol entsteht in sehr geringer Menge eine Mischung von vier verschiedenen Reactionsproducten.
H. G.

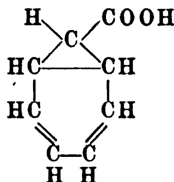
Eduard Buchner. Ueber Pseudophenylessigsäure [1]). — Die von Curtius und Buchner [2]) zuerst dargestellten Einwirkungsproducte von Diazoessigester auf aromatische Kohlenwasserstoffe,

---

[1]) Ber. 29, 106. — [2]) Ber. 18, 2377.

welche gleiche Zusammensetzung und Molekulargröfse mit Phenylessigester und seinen Homologen besitzen, wurden weiter untersucht. *Pseudotolylessigsaures Natrium*, $C_8H_9 . CO_2Na$, scheidet sich als krystallinisches Pulver beim Mischen des Pseudotolylessigester mit Natriumäthylat, gelöst in Alkohol und etwas Wasser, als krystallinisches Pulver ab. — *Pseudophenylessigsaures Natrium*, $C_7H_7 . CO_2Na$, wird in gleicher Weise erhalten. Die wässerige Lösung färbt sich beim Stehen an der Luft dunkler. Das trockene Salz nimmt beim Stehen über Schwefelsäure, wahrscheinlich unter Sauerstoffaufnahme, an Gewicht zu. Das Salz wird von Permanganat sofort oxydirt. Es löst sich, wie der Ester und das Amid, in concentrirter Schwefelsäure kirschroth. Die Färbung geht allmählich in Indigoblau über. — Wird *Pseudotolylessigester* durch ein glühendes Rohr destillirt, so entsteht neben Kohlendioxyd und reichlicher Kohlenabscheidung *p-Xylol* (ungefähr 10 Proc.). — *Pseudotolylessigsäure*, aus dem Natriumsalz als Oel abgeschieden, giebt mit zwei und sechs Atomen Brom braune, harzige Producte. Läfst man auf die Eisessiglösung vier Atome Brom einwirken und giefst dann auf Eis, so scheidet sich eine halbfeste Masse aus, die im Vacuum reichlich Bromwasserstoff abgiebt, während ein fester, in Soda löslicher Körper zurückbleibt, der aus der Sodalösung durch Ansäuern in Flocken ausgeschieden wird. Die bei 80 bis 85° unscharf schmelzende Verbindung besitzt die Zusammensetzung $C_9H_9Br_3O_2$ und ist aus dem zuerst entstehenden Tetrabromid durch Bromwasserstoffabspaltung entstanden. Permanganat oxydirt den in Soda gelösten Körper augenblicklich. — Das entsprechende Product aus *Pseudophenylessigsäure*, $C_8H_7Br_3O_2$, schmilzt unscharf bei 84 bis 86°. — Bei der *Oxydation der Pseudophenylessigsäure mit Salpetersäure* (spec. Gewicht 1,265) entsteht in der Kälte erst ein braunschwarzes Harz, das wieder in Lösung geht, worauf sich *Terephtalsäure*, ungefähr 7 Proc. des Gewichts der angewandten Pseudophenylessigsäure, ausscheidet. — Durch *Kaliumpermanganat* in alkalischer Lösung entsteht gleichfalls Terephtalsäure, daneben entsteht eine zweite, leichter lösliche Säure, vermuthlich Benzoësäure. — Das *Pseudophenylessigsäureamid*, $C_7H_7 . CO . NH_2$, krystallisirt aus Wasser in grofsen, farblosen, glasglänzenden Tafeln, aus Aether in seideglänzenden Nadeln und schmilzt bei 141°. Es giebt mit concentrirter Schwefelsäure dieselbe Farbenreaction wie das Natronsalz und wird von Permanganat sofort oxydirt. Beim Verseifen durch Kochen mit Natronlauge entsteht eine krystallisirende, ungesättigte, bei 71° schmelzende Säure, die die Farbenreaction mit Schwefel-

säure nicht giebt. — Für die Pseudophenylessigsäure wird die durch die Formel



ausgedrückte Constitution vorgeschlagen. *H. G.*

J. Boëseken. Mittheilung über die Condensationsmethode von Claisen[1]). — Es gelang dem Verfasser nicht, die Condensationsmethode von Claisen bei Verwendung von Methyl-, Phenyl-, Dimethyl- und Trimethylessigester mit befriedigendem Resultate durchzuführen. Wahrscheinlich wird dies abweichende Verhalten in sterischen Hinderungen seinen Grund finden. Mit Phenylessigester wurde eine äufserst geringe Menge eines unter 25 mm Druck bei 160° siedenden Oels erhalten, das Verfasser als Phenylacetessigester ansieht. Mit Propionsäureester entsteht ein bei 192° siedendes Oel, das ein Gemenge von Propionylessigester und Methylacetessigester darstellt. *Mr.*

Emil Erlenmeyer. Ueber Phenyldihalogenpropionsäuren, insbesondere über Phenylchlorjodpropionsäure und einige Derivate derselben[2]). — Von Phenyldihalogenpropionsäuren waren bis vor Kurzem nur die Verbindungen $C_6H_5.CHCl.CHCl.COOH$, C_6H_5 $CHBr.CHBr.COOH$, $C_6H_5..CHBr.CHCl.COOH$ und C_6H_5CHCl $.CHBr.COOH$ bekannt. Um auch jodhaltige Verbindungen zu erhalten, wurde die Einwirkung von *Chlorjodsalzsäure* auf Zimmtsäure untersucht. — *Phenyl-β-chlor-α-jodpropionsäure*, $C_6H_5.CHCl$ $.CHJ.COOH$. Durch Ausschütteln der wässerigen Lösung von Chlorjodsalzsäure mit Aether und Trocknen des Extractes mit Chlorcalcium wurde eine ätherische Lösung dieser Säure dargestellt. Der Aether wurde abdestillirt, bis gelbe Dämpfe übergehen begannen. In den Rückstand wurde feinst pulverisirte Zimmtsäure eingerührt, worauf schon nach kurzer Zeit Chlorwasserstoffentwickelung eintrat. Man läfst unter häufigem Verreiben die Mischung über Kalihydrat und Schwefelsäure unter einer Glocke stehen, bis keine Salzsäure mehr entweicht. Der Rückstand, Phenylchlorjodpropionsäure, wird aus der mit Ligroin versetzten Lösung in heifsem Chloroform in fast farblosen Blättchen

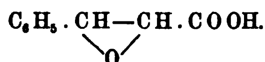
---

[1]) Chem. Centr. 67, II, 629—630 und Rec. trav. chim. Pays-Bas 15, 161—164. — [2]) Ann. Chem. 289, 259.

erhalten. Die Verbindung beginnt bei 100° roth zu werden und schmilzt bei 122 bis 123° unter Gasentwickelung zu einer dunkeln Flüssigkeit. In Chloroform und Benzol ist sie in der Wärme leicht, in Ligroin sehr schwer löslich. In Alkohol ist sie leicht löslich, doch färbt sich die Lösung bald braun. — Wird die Säure mit kaltem Wasser zusammengebracht, so geht sie langsam in die später zu beschreibende *Phenyljodhydracrylsäure*, $C_6H_5.CH(OH).CHJ.COOH$, über. Beim Eintragen in auf 70° erwärmtes Wasser geht diese Umwandlung sofort vor sich. Ebenso wird die Phenylchlorjodpropionsäure durch 1 Mol. Kali oder $^1/_2$ Mol. Soda in die Phenyljodhydracrylsäure verwandelt. — Wässerige Jodkaliumlösung reducirt unter Jodabspaltung und Bildung von Chlorkalium zu Zimmtsäure. — *Ester der Phenylchlorjodproprionsäure.* Der *Methylester*, $C_6H_5.CHCl.CHJ.COOCH_3$, wird aus Zimmtsäuremethylester durch Schütteln mit überschüssiger, etwa 10 procentiger *wässeriger* Chlorjodsalzsäure erhalten. Die zusammengeballte Masse wird mit der Flüssigkeit innig verrieben; nach einigen Stunden wird der Niederschlag filtrirt, mit Wasser gewaschen und über Schwefelsäure getrocknet. Durch Umkrystallisiren aus Ligroin erhält man farblose, derbe Krystalle, die am Lichte braun werden und bei 97 bis 98° unter Röthung schmelzen und in Aether, Benzol und Chloroform leicht löslich sind. Die alkoholische Lösung färbt sich sehr bald braun. — Der *Aethylester*, $C_6H_5.CHCl.CHJ.COOC_2H_5$, der in gleicher Weise aus zimmtsaurem Aethyl darstellbar ist, bildet derbe, farblose, im Licht bald braun werdende Krystalle, die bei 69 bis 70° unter Röthung schmelzen. Gegen Lösungsmittel verhält er sich wie die Methylverbindung. *Phenyl-β-äthoxy-α-jodproprionsäure*, $C_6H_5.CH(OC_2H_5).CHJ.COOH$, wird erhalten, wenn man zur Lösung von je 2 g Phenylchlorjodpropionsäure in 5 ccm absolutem Alkohol eine Auflösung von 0,362 g Kaliumhydroxyd in 5 ccm absolutem Alkohol zusetzt und über Nacht stehen läſst. Die Flüssigkeit wird von abgeschiedenem Chlorkalium getrennt, durch vorsichtiges Behandeln mit Natriumthiosulfat von Jod befreit und mit Wasser gefällt. Die Ausscheidung wird in Ammoniak gelöst, durch Filtration durch ein nasses Filter von etwas Oel befreit und mit sehr verdünnter Schwefelsäure fractionirt gefällt. Der zuerst entstehende flockig-krystallinische Niederschlag wird getrennt, sobald der Zusatz von Schwefelsäure eine milchige Trübung hervorbringt. Setzt man nun mehr Schwefelsäure zu, so scheidet sich die neue Säure in kurzer Zeit in glänzenden Krystallen ab, die durch Umkrystallisiren aus heiſsem Wasser gereinigt werden. — Eine andere Dar-

stellungsweise ist folgende: 3 g Zimmtsäure werden in 7 ccm absolutem Alkohol gelöst, mit einer Lösung von 1,14 g Kalihydrat in 7 ccm Alkohol versetzt, wobei sich zimmtsaures Kalium ausscheidet. Nun werden $1^1/_{20}$ Grammmoleküle Chlorjodsalzsäure in 6 ccm Alkohol gelöst, hinzugemischt, wobei Ausscheidung von Chlorkalium und Braunfärbung eintritt. Man läfst über Nacht stehen und behandelt dann weiter so, wie bei der ersten Darstellungsmethode angegeben ist. — Die Säure krystallisirt aus heifsem Wasser, worin sie nicht leicht löslich ist, in centimeterlangen Nadeln, welche 1 Mol. Krystallwasser enthalten, das über Schwefelsäure abgegeben wird. Sie schmilzt bei 138 bis 139° unter Röthung und löst sich leicht in Alkohol, Benzol, Chloroform, Aether, Eisessig und heifsem Ligroin. — *Phenyl-β-methoxy-α-jodpropionsäure*, $C_6H_5.CH(OCH_3).CHJ.COOH$, wird in gleicher Weise wie die Aethoxyverbindung erhalten, wenn man statt Aethyl-Methylalkohol nimmt. Sie krystallisirt aus heifsem Wasser in wasserfreien Nadeln vom Schmelzpunkt 164 bis 165°. *Phenyljodhydracrylsäure*, $C_6H_5.CH(OH).CHJ.COOH$, entsteht aufser nach den oben angegebenen Bildungsweisen bei der Einwirkung von wässriger Chlorjodsalzsäure auf Zimmtsäure. Die heifse Lösung von einem Grammmolekül zimmtsauren Natrons wird in eine auf 70° erwärmte fünfprocentige, anderthalb Grammmolekül Chlorjod enthaltende Chlorjodsalzsäurelösung unter Schütteln eingetragen. Die beim Einfliefsen der Lösung des zimmtsauren Salzes entstehende Trübung verschwindet jedesmal schnell, gegen Ende scheidet sich etwas Oel ab, von dem abgegossen wird. Beim Erkalten der Lösung scheidet sich die Säure ab, durch Aussalzen wird noch mehr davon gewonnen, den Rest kann man durch Extrahiren mit Aether erhalten. Die gewaschenen und getrockneten Krystalle werden aus Benzol umkrystallisirt. Aus 50 g Zimmtsäure lassen sich 96 g der neuen Säure erhalten (98,6 g berechnet). — Die Säure wird aus Benzol in farblosen, langen, flachen Prismen erhalten, die bei 140 bis 142° unter Aufschäumen und Rothfärbung schmelzen. In 200 Thln. kaltem Wasser kann sich ein Theil der Säure lösen, hat man sie vorher mit Alkohol befeuchtet, so genügen 120 Thle. Wasser. Sie ist leicht löslich in Alkohol, Aether, Chloroform, Schwefelkohlenstoff und warmem Benzol, fast unlöslich in Ligroin. Bringt man sie mit Wasser zusammen, so geht sie in ein 1 Mol. Krystallwasser enthaltendes Hydrat über. — Wird die Säure mit Wasser auf dem Wasserbade erhitzt, so wird sie nur wenig verändert, kocht man die wässrige Lösung längere Zeit, oder destillirt man mit Wasserdampf, oder erhitzt

unter Druck, so entsteht Jod, Phenylacetylaldehyd, Styrol und Zimmtsäure, und zwar ungefähr gleiche Moleküle Jod und Zimmtsäure. — Beim Erhitzen mit Jodwasserstoff bilden sich freies Jod und Zimmtsäure. — Durch Reduction der wässrigen Lösung mit Natriumamalgam entsteht *Phenyl-β-milchsäure*, $C_6H_5.CH(OH).CH_2.COOH$ (Schmelzp. 93°), wodurch die Constitution der Phenyljodhydracrylsäure und der Phenylchlorjodpropionsäure festgestellt ist. — Wird Phenyljodhydracrylsäure mit Sodalösung (gleiche Moleküle) geschüttelt, so entsteht das Natronsalz der *Phenylglycidsäure*,



Schüttelt man die fein gepulverte Säure mit der 15fachen Gewichtsmenge 38 proc. Salzsäure, und krystallisirt man das getrocknete Reactionsproduct aus heifsem Benzol oder Ligroin um, so bekommt man aus Nadeln bestehende Wärzchen, die sich bei 70° röthen und bei 110 bis 115° unter Verflüssigung vollständig zersetzt werden. Die Verbindung besitzt die Zusammensetzung $C_{18}H_{16}ClJO_4$, sie enthält die Bestandtheile von 1 Mol. Phenylchlorjodsäure und 1 Mol. Zimmtsäure. Man kann sie als *Phenylchlorjodpropionsäure-Zimmtsäure* bezeichnen. Wasserdampf setzt sie in Zimmtsäure, Phenyljodhydracrylsäure und Salzsäure um, Natriumamalgam verwandelt sie in Phenylpropionsäure, Jodkaliumlösung in Zimmtsäure. — Durch schwächere Salzsäure wird die Phenyljodhydracrylsäure in Zimmtsäure verwandelt. — Wässrige *Bromjodsalzsäure* setzt die Zimmtsäure in dieselbe Phenyljodhydracrylsäure um. — Wird eine wässrige Zimmtsäurelösung bei 48° mit *Chlorbromsalzsäure* behandelt, so entsteht neben Bromstyrol und Phenylbromhydracrylsäure die bei 179° schmelzende *Phenylchlorbrompropionsäure*, $C_6H_5.CHCl.CHBr.COOH$, die dieser Formel gemäfs bei der Wasserdampfdestillation Phenylbromhydracrylsäure und Bromstyrol, mit Soda Bromstyrol liefert. *H. G.*

C. Liebermann. Herrn Michael zur Erwiderung [1]). — Verfasser wendet sich gegen einige Ausführungen Michael's, der in mehreren Abhandlungen (J. pr. Chem. 52) über Alloisomerie 20 Regeln aufgestellt hat, welche die in dieser Verbindungsgruppe herrschenden Gesetzmäfsigkeiten zusammenfassen sollen. *Th.*

A. Michael, E. Erlenmeyer und C. Liebermann zur Erwiderung [2]). — Der Verfasser fafst seine Ansichten über die Isomerieverhältnisse der *Bromzimmtsäuren* zusammen, gegenüber

[1]) J. pr. Chem. 53, 255 u. 256. — [2]) Daselbst [2] 54, 107—112.

den abweichenden Anschauungen von Erlenmeyer[1]) und Liebermann[2]). *Hr.*

H. Baucke[3]) untersuchte die *Einwirkung von Ammoniak auf die Aether der Phenyldibrompropionsäure*, um aus denselben direct das Phenylpropiolsäureamid zu gewinnen. Er fand aber, dafs bei der Einwirkung von bei 0° gesättigtem, wässrigem Ammoniak auf den Phenyldibrompropionsäure-Methyl- resp. Aethyläther, bei einer 60° nicht übersteigenden Temperatur nach der Gleichung: $C_6H_5CHBrCHBrCOOCH_3 + NH_3 = C_6H_5CHCBr COOCH_3 + NH_4Br$ ein Gemisch der beiden stereoisomeren (α) und (allo) α-Monobromcinnaminsäureäther gebildet wird, welche beide bei der weiteren Einwirkung von concentrirtem, wässrigem Ammoniak bei gewöhnlicher Temperatur nach der Gleichung: $C_6H_5CHCBrCOOCH_3 + NH_3 = C_6H_5CHCBrCONH_2 + CH_3OH$ in das α-Monobromcinnaminsäureamid übergehen, in dem sich der (allo-) α-Monobromcinnaminsäureäther unter dem Einflufs des Ammoniaks ebenfalls in das Amid der gewöhnlichen α-Monobromcinnaminsäure umsetzt. Bei fortgesetzter Einwirkung endlich von wässerigem Ammoniak auf die Phenyldibrompropionsäureäther entsteht nach der Gleichung: $C_6H_5CHBrCHBrCOOCH_3 + 4NH_3 = C_6H_5CHCNH_2CONH_2 + 2NH_4Br + CH_3OH$ ein Amidocinnaminsäureamid, welches bei 172° schmelzende, rhombische Tafeln bildet und bei der Verseifung eine bei 160° schmelzende Amidocinnaminsäure liefert. *Wt.*

H. Baucke[4]) berichtete über *Darstellung und Eigenschaften des Phenylpropiolsäureamids.* — Er erhielt dasselbe aus dem eine gelbliche, unter 48 mm Druck bei 159 bis 160° siedende und bei der Destillation unter gewöhnlichem Druck sich zum Theil zersetzende Flüssigkeit darstellenden *Phenylpropiolsäure-Methyläther*, $C_6H_5C \equiv CCOCH_3$, durch Behandeln mit Ammoniakgas bei — 3°. Das so gewonnene *Phenylpropiolsäureamid*, $C_6H_5C \equiv CCONH_2$, schmilzt, wie auch Gattermann[5]) gefunden, bei 102° und krystallisirt aus Wasser in 1 bis 2 mm langen Täfelchen. Die bei schneller Krystallisation erhaltenen Krystalle gehören dem klinorhombischen System an. Beim Behandeln mit Kaliumhypobromit verwandelt sich das Phenylpropiolsäureamid in das *Kaliumsalz des Phenylpropiolsäurebromamids*, $C_6H_5C \equiv CONKBr$, aus welchem mittelst sehr verdünnter Essigsäure (1 : 100) das *Phenylpropiolsäure-*

---

[1]) Ann. Chem. **287**, 1. — [2]) J. pr. Chem. [2] **53**, 255. — [3]) Rec. trav. chim. Pays-Bas **15**, 128—134. — [4]) Daselbst, S. 123. — [5]) Ber. **25**, 3537; JB. f. 1892, S. 1571.

bromamid, $C_6H_5C \equiv CCONHBr$, freigemacht wird. Dasselbe stellt ebenso wie das *Silbersalz*, $C_6H_5C \equiv CCONAgBr$, einen weifsen Niederschlag dar. Versuche, dieses Bromamid in alkalischer Lösung zu einem Amin von der Formel $C_6H_5C \equiv CNH_2$ zu zersetzen, blieben ohne Erfolg. *Wt.*

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer u. Co. in Elberfeld. Darstellung eines schwefelhaltigen Körpers, $C_9H_6S_2O$, aus Zimmtsäureester[1]). — Wird danach Zimmtsäure mit Schwefel auf 230 bis 240° erhitzt, so entstehen unter Kohlensäure- und Schwefelwasserstoffbildung zwei isomere *Diphenylthiophene*, $C_4H_2(C_6H_5)_2S$. Verwendet man indessen Zimmtsäureester, so bildet sich unter Alkoholabspaltung der neue *schwefelhaltige Körper*, welcher nicht der Thiophenreihe angehört. Das neue Product läfst sich aus Alkohol oder Aceton unter Zusatz von Thierkohle umkrystallisiren und entfärben und bildet dann Tafeln oder Blättchen vom Schmelzp. 117°. Es soll zu therapeutischen Zwecken verwendet werden. *Sd.*

J. A. Leben. Zur Kenntnifs des Phenylcumalins[2]). — Das von Ciamician und Silber[3]) als Bestandtheil der wahren Cotorinde entdeckte *Phenylcumalin*, $C_6H_5.C_5H_3O_2$, wurde einer näheren Untersuchung unterzogen. — Das schon von Ciamician und Silber dargestellte Polymere des Phenylcumalins wurde in besserer Ausbeute durch 24 stündiges Erhitzen mit Salzsäure auf 110° dargestellt und als weifses, krystallinisches, bei 219° schmelzendes Pulver erhalten, das in den meisten Lösungsmitteln wenig löslich ist. Durch die Molekulargewichtsbestimmung in Benzoësäurelösung wurde das Molekulargewicht der Formel $(C_{11}H_8O_2)_2$ entsprechend gefunden. Das Dimethylphenylcumalin[4]) liefs sich durch Salzsäure nicht polymerisiren. — Bei der Reduction mit $2^1/_2$ proc. Natriumamalgam oder besser beim Erhitzen von je 1 g Phenylcumalin mit 20 ccm einer 40 proc. Lösung von Jodwasserstoff in Eisessig während 6 Stunden auf 160° wird das Phenylcumalin in *γ-Phenylvaleriansäure*, $C_6H_5.CH_2.CH_2.CH_2.CH_2.COOH$, (Schmelzp. 53°) verwandelt, wonach es als *α-Phenylcumalin* anzusprechen ist. — Die Fähigkeit der Verbindung und ihrer Derivate, mit Phenolen Additionsproducte zu liefern[5]), wurde durch Darstellung folgender Doppelverbindungen neuerlich nachgewiesen: *Phenylcumalin-Pikrinsäure*, $C_{17}H_{11}N_3O_9$,

---

[1]) Ber. 29, Ref. 745; D. R.-P. Nr. 87931. — [2]) Ber. 29, 1673. — [3]) Ber. 27, 841. — [4]) Daselbst, S. 846. — [5]) Ciamician und Silber, Ber. 28, 1553.

bildet sich bei Vereinigung der Componenten in ätherischer Lösung. Schöne, gelbgefärbte, bei 81 bis 82° schmelzende Krystalle. Durch Molekulargewichtsbestimmungen in Eisessig- und Benzollösung wurde nachgewiesen, dafs die Verbindung in Lösung in die Componenten zerfallen ist. — *Phenylcumalin-Salicylsäure*, $C_{18}H_{14}O_5$, in gleicher Weise erhalten, bildet farblose Krystalle vom Schmelzp. 93°. — *Dimethylphenylcumalin-Hydrochinon*, $C_{19}H_{18}O_4$, krystallisirt in kleinen Nadeln vom Schmelzp. 113°. Wird Phenylcumalin mit dem doppelten Gewicht Anilin gekocht, so bildet sich die Verbindung $C_{11}H_8O_2 . 2NH_2 . C_6H_5$, die aus Alkohol krystallisirt, kleine, gelblich gefärbte Warzen vom Schmelzp. 142° bildet, während sich aus Benzollösung eine 2 Mol. Benzol enthaltende, in feinen verästelten Nädelchen krystallisirende Verbindung ausscheidet, die bei 100° das Benzol unter Gelbfärbung abgiebt. — Die Verbindung $C_{11}H_8O_2 . 2NH_2 . C_6H_5$ ist fast unlöslich in heifsem Wasser, löslich in Benzol und Alkohol; von kohlensauren Alkalien wird sie nicht zersetzt. — Kocht man die Anilinverbindung mit concentrirter Salzsäure, so bildet sich *n-Phenyl-α-phenyl-α-pyridon*, $C_{17}H_{13}NO$, das in weifsen, verfilzten Nadeln vom Schmelzp. 144 bis 146° krystallisirt. — Diphenylpyridon ist unlöslich in kaltem, nur wenig löslich in heifsem Wasser, löslich in Alkohol und Benzol, wenig in Aether, fast unlöslich in Petroläther. — *α-Phenyl-α-pyridon*, $C_6H_5 . C_5H_4NO$, wird durch Kochen einer Mischung von 5 g Phenylcumalin, 15 g essigsaurem Ammon und 10 g Eisessig erhalten. Aus Benzol umkrystallisirt bildet es kleine, gelbe, bei 197° schmelzende Schuppen, die in kaltem Wasser unlöslich, in siedendem löslich sind, leicht löslich in Alkohol, wenig in Benzol und nicht löslich in Aether. In der Wärme löst sich der Körper in starker Salzsäure, beim Eindunsten der Lösung im Vacuum scheidet sich das *Chlorhydrat* in Form hellgelb gefärbter, bei 104° schmelzender Nädelchen ab. Es wird schon durch Wasser zersetzt, ebenso das *Gold-* und das *Platindoppelsalz*. — *α-Phenylpyridin*, $C_6H_5 . C_6H_4N$, entsteht bei der Destillation des α-Phenylpyridons mit Zinkstaub. Es wurde durch das *Pikrat*, $C_{11}H_9N . C_6H_2(NO_2)_3OH$ [1]), (Schmelzp. 175°) und *Chloroplatinat*, $(C_{11}H_9N)_2H_2PtCl_6 + 2H_2O$, (Schmelzp. 204°) identificirt. — *α-Phenyl-α-Chlorpyridin*, $C_6H_5 . C_5H_3ClN$, wurde durch Erhitzen von 2 g Phenylpyridon mit 20 g Phosphorpentachlorid während 6 Stunden auf 150° bereitet. Es bildet aus Petroläther umkrystallisirt schöne, weifse, bei 34° schmelzende Nadeln, die

[1]) Skraup und Cobenzl, Monatsh. Chem. 4, 472.

in Wasser fast unlöslich, in Alkohol und Petroläther leicht löslich sind. Es löst sich in concentrirter Salzsäure, nicht in verdünnter. Das *Chloraurat* fällt anfangs ölig aus, erstarrt aber später zu hellgelben Nadeln. *Hr.*

Victor Meyer und Lothar Wöhler. Ueber Durolcarbonsäuren[1]. — Im Anschlufs an eine frühere Arbeit[2]) über diesen Gegenstand werden die drei Tetramethylbenzoësäuren beschrieben und ihr Verhalten bei der Esterificirung dargelegt. — Die *Isodurolcarbonsäure*, $C_6H(\overset{1,2,3,5}{C}H_3)_4\overset{6}{C}OOH$, ist von Gattermann aus Isodurol nach der Harnstoffchloridmethode als prächtig krystallisirender Körper vom Schmelzp. 164° erhalten worden. Sie giebt, nach dem Verfahren von E. Fischer esterificirt, entsprechend dem Esterificirungsgesetz *keinen* Ester. — *Durolcarbonsäure*, $C_6H(\overset{1,2,4,5}{C}H_3)_4\overset{3}{C}OOH$, entsteht rein, wenn man Durol *kurze Zeit* mit *wenig* Chloraluminium und Harnstoffchlorid behandelt, doch ist dann die Ausbeute nicht gut. Arbeitet man mit mehr Aluminiumchlorid und läfst längere Zeit einwirken, so bildet sich viel von der Säure, aber gleichzeitig entsteht die isomere Prehnitylsäure; doch ist die Trennung der Isomeren einfach. 4 bis 5 g Harnstoffchlorid, durch Ueberleiten eines lebhaften Stromes von Phosgen über auf 250 bis 300° erhitztes Chlorammonium bereitet, werden zu einer Lösung von 5 g Durol in 25 g Schwefelkohlenstoff gegeben. Allmählich werden 15 g fein gepulvertes Chloraluminium hinzugegeben, worauf man das Gemisch einen Tag sich selbst überläfst, dann den Schwefelkohlenstoff abgiefst und die Aluminiumverbindungen mit Wasser zersetzt. Das sich ausscheidende *Amid* wird in Aether gelöst und durch Behandeln mit Sodalösung von beigemengter Cyanursäure befreit. Nach dem Verdunsten des Aethers wird etwa vorhandenes Durol mit Wasserdampf abgetrieben, worauf das Gemenge der Amide aus Wasser umkrystallisirt wird. Es schmilzt zwischen 150 bis 160°, während reines *Durolcarbonsäureamid* bei 178° schmilzt. — Je 2 g des Amidgemenges werden mit 30 g verdünnter Schwefelsäure (1:3) bis zum Kochen erhitzt, und während des Kochens werden 25 ccm seiner 10 proc. Natriumnitritlösung tropfenweise zugefügt. Die entstandene Säure wird durch Behandeln des ätherischen Auszuges mit verdünnter Natronlauge von noch vorhandenem Amid getrennt. Die mit Salzsäure isolirte Säure ergiebt sich durch unscharfen Schmelzpunkt als Ge-

---

[1]) Ber. 29, 2569. — [2]) Daselbst, S. 831.

menge zu erkennen und wird zur Isolirung der Bestandtheile mit der sechsfachen Menge 3 Gewichtsproc. Salzsäure enthaltendem Methylalkohol drei Stunden lang am Rückflufskühler gekocht. Während die Durolcarbonsäure nicht angegriffen wird, bildet sich der Ester der isomeren Prehnitolcarbonsäure, der mit alkoholischem Kali verseift wird. Die so erhaltene *Prehnitolcarbonsäure*, $C_6H\overset{1,2,3,4}{(CH_3)_4}\overset{5}{COOH}$, die schon von Gottschalk[1]) dargestellt ist, schmilzt bei 163 bis 165°. — Die *Durolcarbonsäure*, die bei der Veresterung zurückbleibt, wurde nun zur Reinigung ihrerseits durch sechsstündiges Einleiten von Salzsäure in die kochende methylalkoholische Lösung in den in Blättchen vom Schmelzp. 58° krystallisirenden *Durolcarbonsäuremethylester*, $C_6H\overset{1,2,4,5}{(CH_3)}CO\overset{3}{O}CH_3$, übergeführt. Dieser wird durch sechs Stunden langes Kochen mit starkem alkoholischen Kali verseift. Die aus Ligroin umkrystallisirte Durolcarbonsäure schmilzt scharf bei 176,5°. Durch Destillation mit Kalk liefert sie reines, bei 78° schmelzendes Durol. — Bei der lang andauernden Einwirkung von Harnstoffchlorid und viel Aluminiumchlorid auf Durol entstehen übrigens nicht nur die Amide der Durolcarbonsäure und Prehnitolcarbonsäure, sondern nach in der Arbeit mitgetheilten Beobachtungen von Gattermann auch das der *Isodurolcarbonsäure*, so dafs also die Methylgruppen des Durols nach jeder überhaupt möglichen Stellung verschoben werden können. *H. G.*

R. Moehlau. Ueber 2,3-Amidonaphtoësäure[2]). — Die *2,3-Amidonaphtoësäure*, $C_{10}H_6(-\underset{[2]}{NH_2}, -\underset{[3]}{COOH})$, wurde durch zwölfstündiges Erhitzen der bei 216° schmelzenden β-Oxynaphtoësäure in Gestalt ihres neutralen Natriumsalzes (1 Thl.) mit Ammoniak (6 Thln.) von 35 Proc. auf 260 bis 280° gewonnen. Sie krystallisirt in messingglänzenden, gelben, bei 214° schmelzenden, in Wasser in der Kälte nicht, in der Wärme sehr schwer, in Alkohol und Aether mit gelber Farbe und grüner Fuorescenz leicht löslichen Blättchen. Durch Kochen mit concentrirter Natronlauge wird sie in die 2,3-Oxynaphtoësäure verwandelt. Das *salzsaure* und *schwefelsaure* Salz der Säure krystallisiren in farblosen, glänzenden, prismatischen, in Wasser ziemlich, in Alkohol schwer löslichen Nadeln. Das *Natriumsalz*, $C_{10}H_6(NH_2)COONa$, bildet glänzende, einen Stich ins Gelbe zeigende Blättchen. Das *Eisenoxydulsalz*, $H_2N-C_{10}H_6-COOFe-OOC-C_{10}H_6-NH_2$, wird als gelber

[1]) Ber. 20, 3286. — [2]) Ber. 28, 3096—3099.

Niederschlag erhalten. Bei der Darstellung der Amidonaphtoësäure wurde einmal noch ein *Körper* von der Formel $C_{21}H_{13}NO$ erhalten, welcher goldgelbe, glänzende, oberhalb 300° schmelzende Blättchen bildet und vom Verfasser als *Dinaphtacridon* aufgefaſst wird. Die durch Erhitzen von Amidonaphtoësäure mit entwässertem Natriumacetat und Essigsäureanhydrid gewonnene *Acetylamidonaphtoësäure*, $C_{10}H_6(NHCOCH_3)COOH$, krystallisirt aus verdünntem Alkohol in farblosen Prismen und schmilzt bei 238°. Der *Amidonaphtoësäure-Aethyläther*, $C_{10}H_6(NH_2)COOC_2H_5$, durch sechsstündiges Erhitzen von Amidonaphtoësäure (5 g) mit absolutem Alkohol (200 g) und concentrirter Schwefelsäure (45 g) dargestellt, bildet gelbe, glänzende, bei 115 bis 115,5° schmelzende, in Wasser unlösliche, in den organischen Lösungsmitteln leicht lösliche Nadeln. Das durch Versetzen einer absolut alkoholischen Lösung von Amidonaphtoësäuresulfat unter Eiskühlung mit einem geringen Ueberschuſs von Isoamylnitrit erhaltene *Diazonaphtoësäuresulfat*, $C_{10}H_6(N_2.H_2SO_4)COOH$, stellt farblose, glänzende, prismatische, in Alkohol ziemlich schwer lösliche Nadeln dar. Dasselbe wird durch Versetzen in absolut alkoholischer Lösung mit Kupferpulver nach der Gattermann-schen Methode in die prismatische, bei 181 bis 182° schmelzende Krystalle bildende *β-Naphtoësäure* übergeführt. *Wt.*

Oscar Blank. Notiz über β-Naphtylessigsäure [1]. — Gereinigtes Naphtylmethylchlorid [2] wird in alkoholischer Lösung mit einer concentrirten Lösung von Kaliumcyanid am Rückfluſskühler auf dem Wasserbade gekocht. Das beim Verdampfen zurückbleibende, erstarrende braune Oel liefert nach der Reinigung weiſse Krystalle in Form von radialfaserigen Kugeln. Dieselben bestehen aus *β-Naphtylacetonitril*, $C_{10}H_7.CH_2CN$, und schmelzen bei 79 bis 81°. Beim Verseifen mittelst Salzsäure entsteht *β-Naphtylessigsäure*. Die Geringfügigkeit der Ausbeute war Veranlassung, zur Bereitung der Säure das β-Methylnaphtalin selbst zu nehmen. Dieses wurde bei 240° bis zur berechneten Gewichtszunahme chlorirt, aus dem Chlorid das Cyanid und aus diesem die Säure dargestellt. Auch hierbei wurden nur 18 Proc. der theoretischen Ausbeute erzielt. Die gereinigte Säure krystallisirt aus Wasser in weiſsen Flocken, aus Benzol in perlmutterglänzenden Kryställchen vom Schmelzp. 137,5 bis 139°. Sie ist in Aether, Essigester, warmem Alkohol, Chloroform und Ligroin

---

[1] Ber. 29, 2373—2375. — [2] Schulze, JB. f. 1884, S. 558; Scherler, Ber. 24, 3928.

leicht löslich. — Das Silbersalz, $C_{12}H_9AgO_2$, krystallisirt aus siedendem Wasser in weifsen, glänzenden Blättchen. — Der *Methylester* bildet ein hellgelbes, dickes Oel, das unter 0° erstarrt. Bereits beim Kochen mit Alkohol geht ein Theil der Säure in den Ester über. Beim Destilliren zerfällt die Säure in Kohlensäure und Methylnaphtalin. — *β-Naphtylmethylenphtalid*, $C_6H_4\langle{C=CHC_{10}H_7 \atop CO}\rangle O$, entsteht beim Schmelzen der Säure mit Phtalsäureanhydrid und weiterem Erhitzen im Oelbade auf 225° unter gleichmäfsiger Entwicklung von Kohlensäure und Wasser. Dasselbe stellt goldgelbe Nadeln vom Schmelzp. 170 bis 171° dar. Eine holzgeistige Lösung des Körpers färbt sich nach Zusatz von Natriummethylat intensiv roth, wobei sich wahrscheinlich eine Umlagerung des Phtalidderivates in das isomere Diketohydrindenderivat vollzieht. *Hr.*

Säuren mit 3 At. Sauerstoff.

Alfred Einhorn. Ueber die Reduction der Phenolcarbonsäuren [1]. — Während nach früheren Untersuchungen des Verfassers [2] o-Phenolcarbonsäuren bei der Reduction mit Natrium und Amylalkohol in Säuren der Pimelinsäurereihe übergehen, geben m-Phenolcarbonsäuren Hexahydroderivate, wie das Studium der m-Oxybenzoësäure, der m-Oxytoluylsäure, der symmetrischen Monomethyldioxybenzoësäure und der entsprechenden Dimethoxybenzoësäure gelehrt hat. Nur die Monomethyldioxybenzoësäure zeigt insofern eine Unregelmäfsigkeit, als sie unter Abspaltung von Hydroxyl in Hexahydro-m-methoxybenzoësäure übergeht. — Nähere Angaben sind über die *Reduction der m-Oxybenzoësäure* gemacht. — *m-Oxyhexamethylencarbonsäure*, $C_6H_{10}(\overset{1}{O}H)(C\overset{3}{O}OH)$, entsteht aus m-Oxybenzoësäure sowohl in äthyl-, als auch in amylalkoholischer Lösung mittelst Natrium. Zur Darstellung trägt man in die siedende Lösung von 20 g m-Oxybenzoësäure in 650 ccm absolutem Alkohol allmählich 100 g Natrium ein. Der sich anfangs ausscheidende Niederschlag von oxybenzoësaurem Natron geht wieder in Lösung. Nun fügt man noch 100 bis 110 ccm Alkohol zu und hält die Mischung noch zwei Stunden im Sieden. Dann verdünnt man mit Wasser, stumpft das Alkali gröfsentheils mit Salzsäure ab und verdampft den Alkohol vollständig. Dann wird

---

[1]) Ann. Chem. 291, 297. — [2]) Daselbst, 286, 257.

mit Salzsäure eben angesäuert, mit Soda wieder alkalisch gemacht und die mit Eis gekühlte Lösung allmählich mit 4 proc. Permanganatlösung so lange versetzt, bis die Röthung etwa zehn Minuten bestehen bleibt. Dann fügt man Natriumbisulfit zu, säuert mit Salzsäure an und zieht die mit Natriumsulfat gesättigte Flüssigkeit drei- bis viermal mit Aether aus. Die mit calcinirtem Natriumsulfat getrockneten Aetherauszüge hinterlassen einen Syrup, der nach einiger Zeit krystallinisch erstarrt. Durch mehrfaches Umkrystallisiren aus Essigäther erhält man die m-Oxyhexahydrobenzoësäure (80 bis 90 Proc. der theoretischen Ausbeute) in Blättchen vom Schmelzp. 132°. Die Säure ist, aufser in Essigäther, auch in Wasser, Alkohol und Aether leicht löslich und giebt keine schwerlöslichen Metallsalze. — Das *Baryumsalz*, $(C_7H_{11}O_3)_2Ba + H_2O$, durch Neutralisiren der Säure mit Barytwasser und Eindampfen der Lösung erhalten, bildet eine in Wasser und Alkohol leicht lösliche Krystallkruste. — Das *Kupfersalz* entsteht beim Erwärmen der wässrigen Säurelösung mit Kupferhydroxyd und hinterbleibt beim Einmengen als grünes, in Wasser und Alkohol leicht lösliches Pulver. — Der *Methyl-* und der *Aethylester*, $C_6H_{10}(\overset{1}{O}H)(CO\overset{3}{O}CH_3)$ und $C_6H_{10}(\overset{1}{O}H)(COO\overset{3}{C}_2H_5)$, werden erhalten, indem man 5 g Säure mit 65 g Methylalkohol, resp. mit 70 g Aethylalkohol und 12,5 g concentrirter Schwefelsäure drei Stunden auf dem Wasserbad erwärmt. Die Schwefelsäure wird durch 17,5 g Kaliumcarbonat, das man unter Durchschütteln einige Tage in der Flüssigkeit läfst, entfernt, dann wird filtrirt und das Filtrat eingedunstet. Der Rückstand wird in Aether gelöst, mit Soda durchgeschüttelt, mit entwässertem Natriumsulfat getrocknet, worauf der Aether verdunstet und die hinterbleibende Substanz im Vacuum destillirt wird. Beide Ester bilden farblose, angenehm riechende Flüssigkeiten, der Methylester siedet unter 14 mm Druck bei 140 bis 150°, der Aethylester unter gleichen Umständen bei 148 bis 150°. Die Ester werden von Permanganat nicht angegriffen. — Das *Amid*, $C_6H_{10}(\overset{1}{O}H)(CO\overset{3}{N}H_2)$, wird durch achtstündiges Erhitzen des Methylesters mit bei 0° gesättigtem, alkoholischem Ammoniak erhalten. Das beim Einengen erhaltene Oel erstarrt krystallinisch. Man mischt mit Aether und krystallisirt aus Wasser um, aus welchem es sich in weifsen Blättchen vom Schmelzpunkt 161° abscheidet. — *Diazobenzolchlorid*, (2 Mol.) wirkt auf die mit Soda neutralisirte, gekühlte, m-Oxyhexahydrobenzoësäure (1 Mol.) unter Bildung eines braunen Niederschlags ein, der aus Alkohol in metall-

glänzenden, granatfarbenen Nadeln vom Schmelzp. 131° krystallisirt. Die Verbindung besitzt die Zusammensetzung $C_{19}H_{16}N_4O$, löst sich leicht in Aether und Benzol und wird von concentrirter Schwefelsäure mit dunkelrother Farbe aufgenommen. — *m-Ketohexamethylencarbonsäureäthylester*, $C_6H_9\overset{1}{O}(CO\overset{3}{O}C_2H_5)$, entsteht aus dem Oxyhexamethylencarbonsäureester durch Versetzen mit der dreifachen Menge Beckmann'scher Mischung [1]), in der das Kaliumbichromat durch Natriumbichromat ersetzt ist. Die Flüssigkeit scheidet einen schwarzen Niederschlag ab, aus dem sich bald ein farbloses Oel absondert. Man zieht mit Aether aus, wäscht mit Soda und erhält nach dem Verdunsten des Aethers den m-Ketohexamethylencarbonsäureester als farblose, angenehm riechende Flüssigkeit, die bei 16 mm Druck bei 170 bis 180° siedet. Sie bildet eine Bisulfitverbindung und giebt mit Eisenchlorid eine Farbenreaction. — *m-Ketohexamethylencarbonsäure*, $C_6H_9O(COOH)$, wird durch Verseifen des Esters mit verdünnter Natronlauge in der Kälte erhalten. Man extrahirt zur Entfernung unveränderten Esters die alkalische Flüssigkeit mit Aether, säuert mit verdünnter Schwefelsäure an, sättigt die Flüssigkeit mit Ammonsulfat und schüttelt mehrmals mit Aether aus. Die Säure bleibt als farbloser Syrup zurück. Sie ist mit der von v. Beyer und Tutein [2]) durch Abspaltung von Kohlensäure aus Tetrahydroxyterephtalsäure erhaltenen Säure identisch, was durch Ueberführung in das bei 170° schmelzende Oxim nachgewiesen wurde. Die Säure giebt mit Eisenchlorid keine Färbung. *H. G.*

P. Cazeneuve [3]) fand bei der Untersuchung der *Zersetzung der vom Benzol und Naphtalin sich ableitenden Phenolsäuren* folgende Regeln: Die Unbeständigkeit des an den Benzolkern gebundenen Carboxyls wächst mit der Anzahl der im Molekül vorhandenen Hydroxyle. Ebenso wächst die Unbeständigkeit des Carboxyls beider Phenolsäuren mit der Anzahl der im Kern vorhandenen Halogen- oder sonstigen Substitutionen. Die Ortho-Phenolsäuren $(COOH_{[1]})(OH_{[2]})$ verlieren leichter Kohlensäure als die Para-Phenolsäuren $(COOH_{[1]})(OH_{[4]})$, und letztere wieder leichter als die Meta-Phenolsäuren $(COOH_{[1]})(OH_{[3]})$, welche grofse Stabilität besitzen. Aetherificirung des Carboxyls oder der Phenolgruppen, Verbindung des Carboxyls mit Anilin geben dem Molekül Stabilität. Die Phenolsäuren verlieren ihre Kohlensäure leichter beim Erhitzen mit aromatischen oder anderen Aminen als beim

1) Ann. Chem. 250, 325. — 2) Ber. 22, 2184. — 3) Bull. soc. chim. [3] 15, 72.

Erhitzen mit Wasser. Dagegen verleihen die caustischen Alkalien dem Molekül Stabilität. Die dicarboxylirten Phenolsäuren verhalten sich bei der Zersetzung wahrscheinlich ebenso wie die monocarboxylirten. Im Gegensatz zu der relativen Unbeständigkeit des Carboxyls beider Phenolsäuren läfst sich bei den Alkoholsäuren eine sehr viel gröfsere Stabilität nachweisen. In der Naphtalinreihe verlieren die α- und β-Oxynaphtoësäuren leichter Kohlensäure als die α- und β-Naphtoësäuren. Verfasser schliefst hieraus, dafs eine Phenolsäure, wenn das Carboxyl in ihr in Ortho- oder Para-Stellung zum Phenolhydroxyl steht, durch Erhitzen mit Anilin in das correspondirende Phenol übergeführt werden kann. Dagegen ist anzunehmen, dafs, wenn eine Phenolsäure sich beim Erhitzen mit Anilin bis auf 240° nicht verändert, die Hydroxylgruppe die Meta-Stellung zum Carboxyl einnimmt. *Wt.*

G. Romijin. Krystallwasserhaltiges Natriumsalicylat[1]). — Aus einer 50proc. Lösung von Natriumsalicylat schossen wasserhelle, grofse, prismatische Krystalle an. Dieselben verwitterten rasch an der Luft und besafsen einen Wassergehalt, welcher der Formel $C_6H_4.OH.CO_2Na + 6H_2O$ entspricht. *Hr.*

P. Schultze. Verfahren zur Darstellung von Salicylsäureestern[2]). — Bei der Herstellung von Salolen kann an Stelle der Salicylsäure und des Phosphorchlorids mit Vortheil die Salicylmetaphosphorsäure[3]) verwendet werden. Dabei werden die Lösungen dieser Säure in den betreffenden Alkoholen im Luft- oder Oelbade auf 140 bis 150° erhitzt. *Sd.*

St. Bondzyński. Ueber das Verhalten einiger Salicylsäureester im Organismus[4]). — Salicylsaures Natrium wird nach Selbstversuchen des Verfassers vom Organismus vollkommen resorbirt und während seines Kreislaufes nicht verbrannt. Aethylsalicylat wird ebenfalls völlig resorbirt; 91,3 Proc. davon erscheinen im Harn in Form von Salicyl- resp. Salicylursäure. Anders verhält sich Aethylensalicylat, $C_2H_4O_2(COC_6H_4OH)_2$, das durch zwei bis dreistündiges Erhitzen von Aethylenbromid und Kaliumsalicylat im Einschmelzrohr auf 190° erhalten wurde. Nur 46,7 Proc. davon erscheinen im Harn als Salicylursäure, während 19,5 bis 27,4 Proc. unresorbirt im Kothe ausgeschieden werden. Die schwere Resorbirbarkeit steigt bei dem dreifach sauren Ester der Salicyl-

[1]) Ber. pharm. Ges. 6, 83; Ref.: Chemikerzeit. 20, Repert. Nr. 11, 117. — [2]) Patentbl. 2, 198; D. R.-P. Nr. 85565 vom 13. Mai 1894. — [3]) Patentbl. 1894, S. 626. — [4]) Arch. exp. Path. u. Pharm. 38, 88—98.

säure, dem Trisalicylglycerid, so weit, dafs 86,7 Proc. davon unverändert durch den Darmcanal gehen und nur 8,7 Proc. sich im Harn finden. Der Salicylsäuredichlorhydrinester, zwischen Aethylsalicylat und Trisalicylglycerid stehend, wird demgemäfs auch zu 92,7 Proc. zerlegt im Harn und nur zu 11,2 Proc. im Koth gefunden. Die Salicylverbindungen, welche in Wasser mehr oder weniger löslich sind, werden, wie Versuche mit Salicylamid und Salacetol zeigten, vollkommen resorbirt. — Verfasser beschreibt noch ausführlich die von ihm benutzte Methode zur quantitativen Gewinnung der Salicylsäure im Harn resp. im Koth im Anschlufs an das von U. Mosso[1]) angegebene Verfahren. *Rh.*

Farbwerke vorm. Meister, Lucius u. Brüning in Höchst am Main. Verfahren zur Darstellung von Oxyphenacetinsalicylat[2]). — Chlor- oder Bromphenacetin wird mit Natriumsalicylat oder dessen Ersatzmitteln erhitzt: $CH_3CO.NH.C_6H_4.O.C_2H_4Br + C_6H_4(OH)CO_2Na = CH_3CO.NH.C_6H_4.O.C_2H_4.CO_2.C_6H_4OH + NaBr$. Die neue Substanz krystallisirt aus Alkohol in atlasglänzenden Blättchen vom Schmelzp. 132 bis 134° und soll zu medicinischen Zwecken dienen. *Sd.*

Paul Schultze[3]) in Berlin beschrieb ein Verfahren zur *Darstellung von Farbstoffen aus Salicylmetaphosphorsäure und Phenolen*, insbesondere zur Darstellung von Phenol-, Resorcin-, Pyrogallol-, und α-Naphtolsalicyleïnen durch Erhitzen der betreffenden Phenole mit Salicylmetaphosphorsäure oder deren Componenten (Salicylsäure und Phosphorpentoxyd). Die Farbstoffe färben animalische Faser gelb bis braun. *Ca.*

Thayer. Künstliches Wintergrünöl[4]). — Sehr ins Einzelne gehende Vorschrift zur Darstellung des *Salicylsäuremethylesters* mittelst trockenen Salzsäuregases, die nach keiner Richtung etwas Neues enthält. *Hr.*

E. Herzfeld. Verfahren zur Darstellung des Phenylesters der Dijodsalicylsäure[5]). — Man läfst äquimolekulare Mengen von Salol und Jod in alkoholischen Lösungen und in Gegenwart von Quecksilberoxyd auf einander einwirken und trennt das entstandene Product vom gebildeten Jodquecksilber durch fractionirte Krystallisation. Der *Phenylester der Dijodsalicylsäure* krystallisirt aus Eisessig und Alkohol in schön seideglänzenden,

[1]) Arch. exp. Path. u. Pharm. 26, 267; JB. f. 1890, S. 2259. — [2]) Ber. 29, Ref. 933; D. R.-P. Nr. 88950. — [3]) Patentbl. 1896, S. 364 (Ausz.); D. R.-P. Nr. 86319 vom 3. Dec. 1893. — [4]) Pharm. J. 1896, S. 22. — [5]) Ber. 29, Ref. 728; D. R.-P. Nr. 87670.

farblosen Nadeln vom Schmelzp. 135°; aus Aether erhält man ihn in sternförmig gruppirten Nadeln. Das neue Product soll als starkes Antisepticum und speciell wegen seiner Geruchlosigkeit als Ersatz des Jodoforms Verwendung finden. *Sd.*

Courant und Gallinek. Sanoform, ein neues Ersatzmittel für Jodoform [1]). — Sanoform, das von Lonstein als Ersatz von Jodoform geprüft wurde, ist Dijodsalicylsäuremethyläther, $C_6H_2(J_2)OHCOOCH_3$. Es bildet ein aus weifsen Nadeln bestehendes, völlig geruchloses und geschmackloses Pulver, das bei 110° schmilzt, ziemlich leicht löslich in Alkohol, sehr leicht löslich in Aether ist; auch von Vaselin wird es gelöst. Das Sanoform wurde in Form von Streupulver, als Gaze, in Collodium gelöst und in Salbenform angewendet. In Bezug auf Heilwirkung soll es dem Jodoform nicht nachstehen und vor dem Jodoform den Vorzug haben, dafs es völlig geruchlos und ungiftig ist. *Tr.*

Actiengesellschaft für Anilinfabrikation in Berlin. Darstellung von Chloriden substituirter Salicylsäuren [2]). — Gewisse Disubstitutionsproducte der Salicylsäure von der Formel $C_6H_2 . CO_2H . OH . X . X = 1:2:3:5$ gehen bei der Einwirkung von Phosphorpentachlorid glatt in die betreffenden Säurechloride über, ohne dafs sich die Hydroxylgruppe mit Phosphoroxychlorid bei der Reactionstemperatur umsetzt. Es wurden auf diese Weise die *Chloride* folgender substituirter Salicylsäuren dargestellt: *Dichlorsalicylsäure* (1 : 2 : 3 : 5), *Dibromsalicylsäure* (1 : 2 : 3 : 5), *Dinitrosalicylsäure* (1:2:3:5), *Chlornitrosalicylsäure* (1 ; 2 : 3 : 5), *Chlornitrosalicylsäure* (1:2:5:3), *Bromnitrosalicylsäure* (1:2:3:5), *Bromnitrosalicylsäure* (1:2:5:3). Diese neuen Körper sollen für die Herstellung pharmaceutischer Präparate von Wichtigkeit sein. *Sd.*

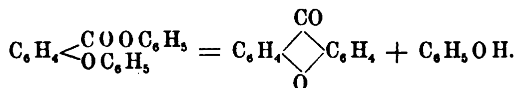
L. Cassella u. Co. in Frankfurt a. M. Verfahren zur Darstellung der (v-) m-Amido-m-nitrosalicylsäure [3]). — Die o-Carbonsäure des p-Amidophenols läfst sich glatt mittelst Salpeterschwefelsäure nitriren (bei 0 bis 5° mit 30 Proc. Salpetersäure enthaltender Schwefelsäure). Die entstehende Amidonitrophenolcarbonsäure 1 : 3 : 4 : 5 schmilzt unter Zersetzung bei 240°. Sie ist schwer löslich in heifsem Wasser und kann daraus in glänzenden Blättern erhalten werden. In Chloroform, Ligroin und Benzol ist sie nahezu unlöslich. Mit Nitrit behandelt liefert die Säure

---

[1]) Zeitschr. österr. Apoth.-Ver. 34, 437—438. — [2]) Ber. 29, Ref. 1194; D. R.-P. Nr. 89596. — [3]) Patentbl. 2, 288; D. R.-P. Nr. 85989 vom 23. Febr. 1895.

die fast unlösliche, schwach gelblich gefärbte Diazosäure, welche wesentlich energischer mit Aminen und Phenolen reagirt als die Diazosalicylsäure. *Sd.*

B. Jeiteles. Notiz über das Verhalten von phenylsalicylsaurem Calcium bei der trockenen Destillation[1]). — Bei der trockenen Destillation von Kalksalzen der aromatischen Aethersäuren, und zwar solcher mit Methyl- oder Aethylgruppen, entstehen fast ausnahmslos Aethersäureester[2]). Aus phenylsalicylsaurem Calcium, $C_6H_5O . C_6H_4 . COOca$, wurde jedoch neben Phenyläther und Phenol *Xanthon* (Diphenylenketonoxyd) erhalten. Es kann hierbei jedoch die intermediäre Bildung von phenylsalicylsaurem Phenylester angenommen werden, dessen Zerfall Xanthon und Phenol als Endproducte auftreten läſst:



$$C_6H_4 < {}^{COOC_6H_5}_{OC_6H_5} = C_6H_4 < {}^{CO}_{O} > C_6H_4 + C_6H_5OH.$$

Hr.

Voswinkel. Beitrag zur Kenntniſs des Benzoylcarbinols[3]). — Verfasser stellt durch Erhitzen von Natriumsalicylat mit α-Bromacetophenon den Benzoylmethylsalicylsäureester (abgekürzt Salhypnon) dar. Lange Nadeln aus Alkohol, Schmelzp. 113 bis 114°. Unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol und Aether. Mit Eisenchlorid Violettfärbung. Während Phenyl- und Naphtoläther des Benzoylcarbinols Fehling'sche Lösung nicht reduciren, thut dies Salhypnon schon bei gewöhnlicher Temperatur. Mit Alkali erhitzt, sofort Abspaltung von Benzaldehyd. Oxim feine farblose Nadeln vom Schmelzp. 97°. Phenylhydrazon gelbliche, zu Büscheln vereinigte Nadeln vom Schmelzp. 133°. Wird Keton erhitzt, so tritt Spaltung in Phenol, Acetophenon und Kohlensäure ein. Aus den Spaltungsproducten mittelst Phenylhydrazin das bei 105° schmelzende Phenylhydrazid des Acetophenons isolirt. Bei Einwirkung von Salzsäure auf die alkoholische Ketonlösung erhält man einen Körper, der Fehling'sche Lösung schon bei gewöhnlicher Temperatur reducirt. Derselbe enthält noch den Salicylsäurerest und giebt daher mit Eisenchlorid Violettfärbung. Analog den Acetalen sieht Verfasser den Körper als Salhypnon an, bei welchem der Sauerstoff der Ketogruppe durch 2 Mol. Alkohol unter Bildung von Wasser herausgetreten ist. *Stl.*

A. Rügheimer. Versuche zur Darstellung optisch-activer

---

[1]) Monatsh. Chem. 17, 65—67. — [2]) Vgl. indessen H. Meyer, JB. f. 1887, S. 2052. — [3]) Chemikerzeit. 9, 128.

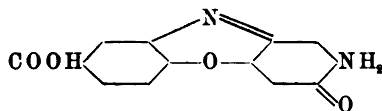
m-Methyl-p-oxybenzoësäure [1]). — Das Cinchoninsalz der Säure wurde in wässrig-alkoholischer Lösung dargestellt und die verdünnte Lösung auf dem Wasserbade eingeengt. Das Salz schied sich beim Erkalten erst ölig aus, krystallisirte aber bei längerem Stehen in kleinen Warzen. Aus der alkoholischen Lösung dieser Krystallisation setzen sich allmählich aus Tafeln bestehende Krystallsterne ab, später einzelne Tafeln, aufserdem etwas heller gefärbte Krystallwarzen. Jene Krystalle wurden durch Auslesen getrennt und zur Isolirung der Säure in heifser, verdünnter Salzsäure gelöst. Die mit Aether extrahirte Säure wurde aus Wasser umkrystallisirt und in Ammoniak gelöst, wobei eine tief gelbroth gefärbte Lösung entstand. Diese zeigte, in grofser Verdünnung auf ihre Activität geprüft, eine schwache Linksdrehung. Die daraus wieder regenerirte und durch Umkrystallisiren aus Wasser gereinigte Säure zeigte in alkoholischer Lösung in starker Verdünnung eine Drehung von — 14 Minuten. Die Mutterlauge der ersten Krystallisation gab einen Rückstand, der aus Alkohol umkrystallisirt wieder Krystalle wie die zuerst beschriebenen lieferte. Die daraus isolirte Säure gab in alkoholischer Lösung ($^1/_2$ g Säure in einem etwa 3 ccm fassenden Decimeterrohr) eine Linksdrehung von 24 Minuten. — Wenn sich das Resultat dieser Versuche, die in gröfserem Mafsstab wiederholt werden sollen, bestätigen würden, so läge der erste Fall eines Benzolderivats, dessen optische Activität auf den Bau des Benzolkerns zurückzuführen ist, vor. *H. G.*

K. Auwers und J. Reis. Ueber einige neue Derivate des p-Oxybenzaldehyds, des p-Cyanphenols und der p-Oxybenzoësäure [2]). — Dargestellt wurde ein m-Dichlor-p-oxybenzaldehyd aus dem Oxyaldehyd in Eisessig durch Einleiten von Chlorgas. Nadeln vom Schmelzp. 156°, löslich in den meisten organischen Lösungsmitteln. Die Chloride der p-Cyanphenole und p-Oxybenzonitrile wurden auf Umwegen erhalten, indem deren Oxime dargestellt und diese halogenisirt wurden. Das so erhaltene m-Dijod-p-oxybenzaldoxim schmilzt bei 192° (nach Paal bei 203°), das m-Dichlorderivat bei 185°. Durch Kochen mit Essigsäureanhydrid werden diese Oxime in die Nitrile übergeführt, dabei aber gleichzeitig acetylirt zu Acetyl-p-oxybenzonitrilen. Das m-Bromderivat bildet Nadeln vom Schmelzp. 100 bis 101°, das Dichlorderivat schmilzt bei 93°, das Dibromproduct bei 150°, das Dijodproduct bei 198°. Beim Verseifen mit Natriumalkoholat, Verdünnen und

[1]) Ber. 29, 1967; vgl. auch diesen JB., S. 159. — [2]) Ber. 29. 2355—2360.

Ansäuern erhält man die freien Nitrile. Das m-Brom-p-oxybenzonitril schmilzt bei 155°, das Dichlornitril bei 146°, das Dibromnitril bei 187°, das Dijodnitril bei 205 bis 206°. Die schon bekannten Säuren wurden daraus mit Permanganat in alkalischer, stark verdünnter Lösung erhalten. Von den Estern wurden, als bis dahin unbekannte, die Methylester der Monobrom-, der Dibrom- und Dijod-p-oxybenzoësäure dargestellt mit den Schmelzpunkten 107 resp. 125 resp. 167°. *Ldt.*

E. Diepolder. Ueber 3-Nitro-p-oxybenzoësäure und 3-Amino-p-oxybenzoësäure [1]). — Bei der Darstellung der 3-Nitro-p-oxybenzoësäure aus p-Oxybenzoësäure nach Deninger [2]) entsteht als Nebenproduct stets, bei der Methode von Barth [3]) nur, wenn zu hoch erhitzt wird: 1,2,4-Dinitrophenol. Bei der Reinigung des Rohproductes durch Ueberführung in das Barytsalz über das Ammoniaksalz wurde das *Dinitrophenolammoniak*, $C_6H_7N_3O_5$, isolirt, welches in bronzefarbigen, langen, wasserhaltigen Nadeln krystallisirt, beim Trocknen bei höherer Temperatur theilweise sublimirt und bei ca. 220° schmilzt. Ferner wurde das *saure Baryumsalz der 3-Nitro-p-oxybenzoësäure*, $[C_6H_3(OH)(NO_2)COO]_2Ba + 4H_2O$, analysirt. Aus der 3-Amino-p-oxybenzoësäure, welche ein charakteristisches, schwer lösliches Acetat bildet, wurde durch salpetrige Säure die *Diazooxydbenzoësäure*, $COOH-C_6H_3<^{O}_{N}>N$, in gelben Nädelchen erhalten, welche bei 116 bis 121° verpuffen. Sie sind lichtempfindlich, ziemlich schwer löslich in Alkohol und Eisessig, sehr schwer in Aether, Benzol und Ligroin, leicht in Natronlauge mit grüner und in Soda mit rothgelber Farbe. Bei der Oxydation der 3-Amino-p-oxybenzoësäure mit Kaliumbichromat und Schwefelsäure unter Kühlung wurden geringe Mengen einer Säure erhalten, welche ganz analog einem von O. Fischer und O. Jonas [4]) aus o-Amidophenol erhaltenen Oxydationsproduct ist und welchem daher Verfasser die Formel



zuschreibt. Analysirt wurde das nicht umkrystallisirte, etwas aschenhaltige Ammoniaksalz, $C_{13}H_{11}N_3O_4$, welches bei 300° noch nicht schmilzt. Das Kalksalz fällt aus der heifsen Ammoniaksalz-

---

[1]) Ber. 29, 1756—1760. — [2]) JB. f. 1890, S. 1803. — [3]) JB. f. 1866, S. 393. — [4]) Ber. 27, 2785.

lösung durch Chlorcalcium in dunkelrothen Nädelchen, deren Calciumgehalt auf die Formel $(C_{13}H_7N_2O_4)_2Ca$ stimmt. Die Titration der aus dem Ammoniaksalz gewonnenen, freien, bei 300° noch nicht schmelzenden Säure mit Kalilauge ergab Resultate, welche nach Ansicht des Verfassers genügen, die aufgestellte Formel zu beweisen. (13,7 ccm statt 9,1; 8,2 ccm statt 6,2.) *Tf.*

Fr. Riedel[1]) veröffentlichte eine Untersuchung über die Einwirkung von Cyanessigäther bezw. Benzylcyanid auf Aldehyde, Ketone, Aldehydammoniak etc. — Durch Einwirkung von p-Oxybenzaldehyd (10 g) auf Cyanessigäther (18,5 g) in alkoholischer Lösung bei Gegenwart von Natriumalkoholat erhielt er *p-Oxy-α-cyanzimmtsäure-Aethyläther*, $(OH)C_6H_4CHC(CN)COOC_2H_5$, welcher in gut ausgebildeten, bei 162 bis 163° schmelzenden, in absolutem Alkohol, Eisessig und Chloroform sehr leicht, in Benzol weniger, in Ligroin nicht löslichen Nadeln krystallisirt. Er löst sich, ebenso wie der von Carrick[2]) dargestellte α-Cyanzimmtsäureäther, mit gelber Farbe in concentrirter Schwefelsäure, und wird aus dieser Lösung durch Wasser unverändert wieder ausgefällt. Beim Behandeln mit Brom in Eisessiglösung wird er in einen *Körper* von der empirischen Zusammensetzung $C_{19}H_{16}N_2BrO_3$ umgewandelt, welcher weiſse, feine, büschelförmig gruppirte, bei 183° schmelzende, in Chloroform, Alkohol und Benzol leicht, in Aether weniger leicht lösliche Nadeln bildet. Durch Natriumresp. Kaliumäthylat wird er wahrscheinlich zu *Dioxybenzoylmalonsäure*, $C_{10}H_{10}O_6$, vom Schmelzp. 232° verseift. Durch Kochen mit Eisessig wird der p-Oxy-α-cyanzimmtsäure-Aethyläther acetylirt, und der so erhaltene *p-Oxacetyl-α-cyanzimmtsäure-Aethyläther*, $(OC_2H_3O)C_6H_4CHC(CN)COOC_2H_5$, krystallisirt in schönen, rein weiſsen, silberglänzenden, bei 87,5° schmelzenden Blättchen. Durch Behandeln mit Brom wird er unter Bromwasserstoffentwickelung in einen weiſse Krystalle bildenden Körper umgewandelt, dessen Natur nicht aufgeklärt wurde. Durch Behandeln von o-Nitrobenzaldehyd mit Cyanessigäther in alkoholischer Lösung bei Gegenwart von Natriumäthylat wurde *o-Nitro-α-cyanzimmtsäure-Aethyläther*, $(NO_2)C_6H_4CHC(CN)COOC_2H_5$, in schönen, glänzenden, gelben, bei 96° schmelzenden, in Alkohol, Aether, Chloroform und Benzol leicht, in Ligroin wenig löslichen Blättchen gewonnen. Von Brom wird er nicht angegriffen. Die freie *o-Nitro-α-cyanzimmtsäure*, $(NO_2)C_6H_4CHC(CN)COOH$, schmilzt

---

[1]) J. pr. Chem. [N. F.] 54, 533. — [2]) Daselbst [N. F.] 45, 500; JB. f. 1892, S. 1963 ff.

bei 223°. Der analog dargestellte *m-Nitro-α-cyanzimmtsäure-Aethyläther*, $(NO_2)C_6H_4CHC(CN)COOC_2H_5$, bildet weifse, länglich prismatische, bei 127 bis 128° schmelzende, in Alkohol, Aether, Chloroform und Benzol leicht, in Ligroin schwer, in Wasser fast nicht lösliche Krystalle und wird, wie die o-Verbindung, von Brom nicht angegriffen. Die freie *m-Nitro-α-cyanzimmtsäure*, $(NO_2)C_6H_4CHC(CN)COOH$, stellt ein weifses, feinkörniges, bei 172° schmelzendes Pulver dar. Bei der Einwirkung von Benzylcyanid auf Methylal wurde *Methylendiphenylacetamid*, $CH_2(NHCOCH_2C_6H_5)_2$, vom Schmelzp. 208° erhalten. Bei der Einwirkung von Benzylcyanid auf Desoxybenzoïn entstand eine *Verbindung*, $(CN-, C_6H_5-)C=C(-CH_2C_6H_5, -C_6H_5)$, in weifsen, bei 212° schmelzenden, in Wasser, Benzol und Aether fast nicht, in Chloroform und Ligroin schwer löslichen Krystallen. Die bei der Einwirkung von Cyanessigäther auf Desoxybenzoïn gewonnene *Verbindung*, $(CN-, C_2H_5COO-)C=C(-CH_2C_6H_5, -C_6H_5)$, bildet büschelförmige, weifse, bei 163° schmelzende, in Wasser nicht, in Alkohol, Aether und Ligroin schwer, in Chloroform leicht lösliche Krystalle. Bei der Einwirkung von Cyanessigäther auf Aldehydammoniak entstand ein *Körper* von der Formel $C_7H_{10}N_2O_2$, welcher aus heifsem Wasser in schönen, weifsen Blättchen krystallisirt, die sich beim Erhitzen zersetzen. Schliefslich wurde noch durch Einwirkung von Diacetonitril auf Aldehydammoniak ein *Körper* erhalten, welchem nach der Analyse annähernd die Formel $C_4H_9N_2O$ zukommt. *Wt.*

Carl Pape. Ueber ein neues Verfahren zur Darstellung von Mandelsäure [1]. — Um die Anlagerung von Cyanwasserstoffsäure an Benzaldehyd, also die Bildung des Mandelsäurenitrils zu erleichtern, wurde der Benzaldehyd in Form seiner wasserlöslichen Alkalibisulfitverbindung angewendet. Technischer Benzaldehyd wird mit einer concentrirten Lösung von Natriumbisulfit geschüttelt. Die ausgeschiedene Bisulfitverbindung wird abgeprefst und getrocknet, und alsdann mit Wasser zu einem dünnen Brei verrührt, zu welchem man die berechnete Menge einer concentrirten Cyankaliumlösung unter Umrühren auf einmal zusetzt. Das Mandelsäurenitril scheidet sich sofort ölförmig ab und läfst sich beim Vermischen mit concentrirter Salzsäure glatt in Mandelsäure überführen. Die Bildung des Mandelsäurenitrils erfolgt nach folgender Gleichung:



$$C_6H_5.CHO.KHSO_3 + KCN = C_6H_5.CH(OH).CN + K_2SO_3.$$

[1]) Chemikerzeit. 20, 90.

Das Verfahren ist der chemischen Fabrik in Gernsheim a. Rh. vorm. Hofmann & Schoetensack patentirt. *Hr.*

Chemische Fabrik vorm. Hofmann u. Schoetensack in Gernsheim a. Rh. Verfahren zur Darstellung von Mandelsäurenitril bezw. von Mandelsäure [1]). — Man verrührt die Alkalidisulfitverbindung des Benzaldehyds mit Wasser zu einem dünnen Brei und versetzt diesen mit etwas mehr als der berechneten Menge einer concentrirten Cyankaliumlösung. Die Disulfitverbindung geht rasch in Lösung und es scheidet sich das *Nitril der Mandelsäure* als Oel quantitativ aus. *Sd.*

E. v. Meyer. Zur Kenntnifs des Mandelsäurenitrils [2]). — Als eine Lösung von Mandelsäurenitril, $C_6H_5.CH(OH).CN$, mit alkoholischem Ammoniak stehen gelassen wurde, bildete sich neben einem Oel eine krystallisirte Substanz, die durch Lösen in Benzol und Ausfällen mit Petroläther in kleinen Säulen erhalten wurde. Sie besitzt die Zusammensetzung $C_{15}H_{12}N_2$. In besserer Ausbeute entsteht der Körper, wenn man Mandelsäurenitril mit Benzaldehyd und alkoholischem Ammoniak behandelt. Er könnte vielleicht ein Imidazol von der Formel $C_6H_5.C\begin{cases}NH-C-C_6H_5\\ \quad\ \ \| \\ N{=\!=}CH\end{cases}$ sein, dessen Bildung analog der Synthese des β, μ-Diphenyloxazols aus Mandelsäurenitril und Benzaldehyd [3]) erfolgt sein könnte. Da aber die Verbindung beim Erhitzen mit Salzsäure auf 180° Benzaldehyd abspaltet, so scheint die Formel $C_6H_5.CH(CN).N{=}CH.C_6H_5$ wahrscheinlicher. *H. G.*

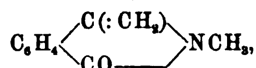
Victor Meyer und Carl Sohn. Ueber eine eigenthümliche Bildungsweise der trimethylirten Mandelsäure [4]). — Bei der Darstellung von Mesitylglyoxylsäure, $C_6H_2(CH_3)_3.CO.COOH$, durch Oxydation von Acetomesitylen, $C_6H_2(CH_3)_3.COOCH_3$, mittelst alkalischer Permanganatlösung nach dem Verfahren von Dittrich und V. Meyer [5]) wurde mitunter an Stelle von Mesitylglyoxylsäure *symm. Trimethylmandelsäure*, $C_6H_2(CH_3)_3.CH(OH)COOH$ [6]), erhalten. *H. G.*

S. Gabriel und Georg Giebe. Ueber die Einwirkung des Glycocolls auf Acetophenon-o-carbonsäure [7]). — In Fortsetzung früherer Untersuchungen [8]) haben die Verfasser Acetophenonorthocarbonsäure mit Glycocoll condensirt und *Methylenphtalimidyl-*

---

[1]) Patentbl. 2, 165; D. R.-P. Nr. 85230 vom 27. März 1895. — [2]) J. pr. Chem. [N. F.] 53, 344. — [3]) E. Fischer, Ber. 29, 205. — [4]) Ber. 29, 846. — [5]) Ann. Chem. 264, 139. — [6]) E. Feith, Ber. 24, 3545. — [7]) Ber. 29, 2518—2525. — [8]) JB. f. 1883, S. 1215; f. 1884, S. 1274; Ber. 26, 705.

essigsäure, $C_6H_4\Big\langle{C{=}CH_2 \atop CO}\Big\rangle N.CH_2.CO_2H$, als Reactionsproduct erhalten. Man erhitzt molekulare Mengen beider Ingredientien auf 160°, bis kein Wasser mehr entweicht, behandelt die erstarrte Schmelze mit heifsem Wasser und krystallisirt sie aus Eisessig oder Alkohol um. Man erhält etwa 70 Proc. der theoretischen Ausbeute. Die neue Säure bildet dicke Säulen, welche bei 199 bis 200° unter Schäumen schmelzen, sich mäfsig in Alkohol, Aether und Eisessig, wenig in Benzol und nicht in kochendem Wasser lösen. Das *Baryumsalz* krystallisirt in mikroskopischen Täfelchen, das leichter lösliche *Calciumsalz* in Nadeln; das *Kupfersalz* ist ein blafsblauer, mikrokrystallinischer Niederschlag; das *Silbersalz*, $AgC_{11}H_8NO_3$, krystallisirt in weifsen Nadeln. Bei der trockenen Destillation im Vacuum spaltet die Methylenphtalimidylessigsäure Kohlendioxyd ab und geht in *Methylenphtalmethimidin*,



über. Diese Verbindung krystallisirt aus heifsem Ligroin in weifsen, sternförmig gruppirten Nadeln vom Schmelzp. 52 bis 55°. Sie verändert sich leicht an der Luft, wird unter Gewichtszunahme klebrig, nach längerem Stehen wieder hart, schmilzt aber dann erst über 100°. Zum Nachweis der vollständigen Uebereinstimmung mit dem früher [1]) durch Destillation der Phtalmethylimidylessigsäure erhaltenen Methylenphtalmethimidin wurde die Verbindung mit Brom und Wasser in das bei 125 bis 127° schmelzende *Oxybrommethylphtalmethimidin* [2]), $C_{10}H_{10}NBrO_2$, übergeführt. Methylenphtalmethimidin entsteht auch, wenn Acetophenonorthocarbonsäure und Methylamin in Lösung zusammen eingedampft und dann destillirt werden. — *Methylenphtalimidylessigsäure-Methylester*, $C_{10}H_8NO.CO_2CH_3$, wurde einerseits durch Erhitzen der freien Säure mit Methylalkohol und etwas Salzsäure im geschlossenen Rohre auf 100° bereitet, andererseits auch durch Erhitzen von Glycocollmethylester mit der äquivalenten Menge Acetophenoncarbonsäure im Oelbade auf 150° gewonnen. Der Ester krystallisirt in breiten, weifsen Nadeln, die bei 102 bis 103° sintern und bei 105 bis 106° schmelzen. Er löst sich schwer in Aether und Benzol, sehr leicht in Chloroform, Methyl- und Aethylalkohol. Bei der Behandlung mit Natriumamalgam und Wasser wird die Methylenphtalimidylessigsäure zu *Methylphtalimidinessig-*

---

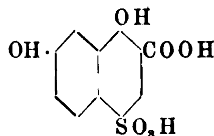
[1]) JB. f. 1885, S. 1500. — [2]) Daselbst.

säure, $C_{11}H_{11}NO_3$ oder $CH_3-CH-C_6H_4-CO-N-CH_2-CO_2H$, reducirt. Aus heifsem Wasser krystallisirt diese Säure in dicken, weifsen Nadeln von der Zusammensetzung $C_{11}H_{11}NO_3 + H_2O$. Die wasserhaltige Verbindung schmilzt bei schnellem Erhitzen bei 124°; langsam erhitzt, verliert sie bei 100° ihr Krystallwasser und schmilzt dann bei 162 bis 162,5°. In Aether, Benzol, Chloroform und Ligroin ist die Säure unlöslich, in Alkohol leicht löslich; in wasserfreiem Zustande kann sie nur aus Nitrobenzol umkrystallisirt werden. Aus der warmen Lösung des Ammoniumsalzes wird durch Silbernitratlösung das *Silbersalz*, $AgC_{11}H_{10}NO_3$, in glänzenden, weifsen Nadeln gefällt. Die Methylphtalimidinessigsäure läfst sich im Vacuum fast unzersetzt destilliren; bei gewöhnlichem Druck spaltet sie Kohlendioxyd ab und verwandelt sich in *α-n-Dimethylphtalimidin*, $CH_3-CH-C_6H_4-CO-N-CH_3$. Diese Base wurde in Form eines bläulichen Oeles erhalten. Ihr chlorwasserstoffsaures Salz ist krystallinisch und läfst sich aus Aceton umkrystallisiren, wird aber schon durch Wasser zersetzt. Auch das Platinchloridsalz und das Pikrat sind unbeständig. Das *Goldsalz*, $2C_{10}H_{11}ON, HAuCl_4$, besteht aus gut ausgebildeten rhombischen Blättchen und Tafeln, die gegen 145° zu sintern anfangen und bei 163° schmelzen. Die Constitution der Base wird dadurch bestätigt, dafs die nämliche Verbindung auch durch Abspaltung von Kohlensäure aus der isomeren *Phtalmethimidinessigsäure*, $HO_2C-CH_2-CH-C_6H_4-CO-N-CH_3$, entsteht, welche Methyl und Essigsäurerest in umgekehrter Stellung enthält wie die Methylphtalimidinessigsäure. Zur Gewinnung der Phtalmethimidinessigsäure kann man die Phtalmethimi*dyl*essigsäure [1]) in alkoholischer Lösung mit Natriumamalgam reduciren, oder man behandelt bequemer die Methylamidobenzoylessig-o-carbonsäure [1]), $HO_2C-CH_2-CO-C_6H_4-CO-NH-CH_3$, in Natronlauge gelöst, direct mit Natriumamalgam. Die Phtalmethimidinessigsäure krystallisirt aus siedendem Wasser als Körper von der Zusammensetzung $C_{11}H_{11}NO_3 + H_2O$; sie verliert das Krystallwasser bei 100° und schmilzt dann bei 174 bis 175°. Sie löst sich leicht in Alkohol, schwer in Aether und kaltem Wasser, fast gar nicht in Benzol. Bei der Destillation spaltet sie sich in Kohlensäure und Dimethylphtalimidin. — Nach derselben Reaction, nach welcher die Methylamidobenzoylessigcarbonsäure in Phtalimidinessigsäure übergeht, verwandelt sich das *Desoxybenzoincarbonsäureamid* [2]), $C_6H_5-CH_2-CO-C_6H_4-CO.NH_2$, bei der Reduction

[1]) JB. f. 1885, S. 1499. — [2]) JB. f. 1885, S. 1493.

mit Natriumamalgam durch Aufnahme von 2 H und Abspaltung von H_2O in *Benzylphtalimidin* [1]), $C_6H_5-CH_2-\overline{CH-C_6H_4-CO-N}H$. — Wie mit Methylamin reagirt die Acetophenon-o-carbonsäure auch mit Benzylamin, wenn man die beiden Verbindungen bei 140° zusammen erhitzt. Das Product ist *Methylenphtalbenzylimidin*, $CH_2=\overline{C-C_6H_4-CO-N}-CH_2.C_6H_5$; es krystallisirt aus siedendem Essigester in farblosen Prismen vom Schmelzp. 122°. Man erhält dieselbe Verbindung beim Erhitzen von Benzylamin mit *Acetophenon-o-carbonsäureäthylester* auf 160°. Dieser Ester, $CH_3CO-C_6H_4-CO_2C_2H_5$, ist eine dicke, farblose Flüssigkeit, welche bei 279° kocht und allmählich in eine kleisterartige Masse übergeht. *O. H.*

P. Friedländer u. S. Zinberg. Ueber einige 1.7-Derivate der Naphtalinreihe [2]). — Als Ausgangsmaterial verwandten Verfasser die von W. König beschriebene *Disulfo-α-naphtolcarbonsäure* (Ber. 22, 788 und 23, 806), von der Verfasser zunächst das *saure Natriumsalz*, $C_{10}H_4(COOH)(OH)(SO_3Na)_2 + 6H_2O$, in compacten Tafeln und das *saure Baryumsalz*, $[(C_{10}H_4)(COOH)(OH)(SO_3H)(SO_3)_2]Ba + 6H_2O$, in Nädelchen erhielten. Wird die genannte Säure mit 4 Thln. Aetznatron bei 220 bis 240° geschmolzen, so erhält man die *Dioxynaphtoëmonosulfosäure*, $C_{10}H_4^{I}(OH)_2COOH.SO_3H$, deren saures Natriumsalz ohne Krystallwasser in derben Nadeln krystallisirt. Charakteristisch für die Säure ist ihr *saures Anilinsalz*, $C_{10}H_4(OH)_2COOH.SO_3H.NH_2C_6H_5$, das in schwer löslichen, silberglänzenden Blättchen krystallisirt. Die Säure selbst hat die nachstehende Constitutionsformel:



Erhitzt man die Säure mit 50 proc. Schwefelsäure auf 140°, so wird die Sulfogruppe in (4) abgespalten und man erhält die *Dioxynaphtoësäure*, $C_{10}H_5(OH)_2COOH$. Letztere bildet aus Alkohol fast farblose Nadeln vom Schmelzp. 217° (unter Zersetzung) und liefert ein ziemlich leicht lösliches, in langen, glänzenden Nadeln krystallisirendes *Baryumsalz*, $[C_{10}H_5(OH)_2COO]_2Ba + 4H_2O$. Beim Kochen mit Anilin spaltet die Säure Kohlensäure ab und liefert 1.7-Dioxynaphtalin. Die Dioxynaphtoësäure spaltet beim

---

[1]) JB. f. 1885, S. 1497; f. 1887, S. 2123. — [2]) Ber. 29, 37—42.

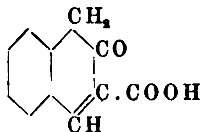
Erhitzen mit concentrirtem, wässerigem Ammoniak auf höhere Temperatur gleichfalls Kohlensäure ab und liefert bei 170 bis 180° ausschliefslich *7-Amido-1-naphtol*, bei 200 bis 210° das *1,7-Naphtylendiamin* neben Amidonaphtol, die sich beide durch ihre verschiedene Löslichkeit in Natronlauge trennen lassen. Von 7-Amido-1-naphtol wurde eine Acetylverbindung, $C_{10}H_6(OH)NH.COCH_3$, dargestellt, die weifse, bei 210 bis 211° schmelzende Nadeln bildet. Die isomere Verbindung von 7-Amido-1-naphtol, das 1-Amido-7-naphtol ist von Friedländer und Szymanski durch Reduction von 1.7-Nitronaphtol dargestellt; bequemer wird es aus 1.7-Naphtylaminsulfosäure durch Erhitzen mit Aetznatron auf 250 bis 260° gewonnen. *Tr.*

R. Moehlau. Zur Constitutionsfrage der 2,3-Oxynaphtoësäure und ihrer Derivate[1]. — Unter den isomeren Naphtolcarbonsäuren fällt die *2,3-Oxynaphtoësäure* sofort durch ihre gelbe Farbe auf. Aber nicht nur sie selbst, sondern auch alle Abkömmlinge von ihr, welche durch Ersatz des Wasserstoffs der Carboxylgruppe entstehen, wie die neutralen Alkalisalze und die Ester, sind gelblich bezw. gelb gefärbt. Dagegen entstehen beim Ersatz des Wasserstoffs in der Hydroxylgruppe oder in beiden salzbildenden Gruppen farblose Verbindungen, was auch in noch erhöhtem Mafse für die durch Ersatz von Kernwasserstoff durch chromophorfreie Gruppen aus der 2,3-Oxynaphtoësäure hervorgehenden Verbindungen gilt. Diese gelbe Farbe der 2,3-Oxynaphtoësäure und ihrer Verbindungen glaubt Verfasser nun durch die Annahme einer Carbonylgruppe neben dem die Carboxylgruppe tragenden Kohlenwasserstoffatom in den Molekülen dieser gelb gefärbten Verbindungen zu erklären, und wäre demnach die β-β-Naphtolcarbonsäure nicht 2,3-Oxynaphtoësäure, sondern *Dihydro-2-keto-3-naphtoësäure*, und die β-Naphtohydrochinoncarbonsäure nicht 1,2-Dioxy-3-naphtoësäure, sondern *Dihydro-1-oxy-2-keto-3-naphtoësäure.* Die Acetylverbindung, das basische Natriumsalz der 2,3-Oxynaphtoësäure und alle diejenigen Verbindungen hingegen, bei deren Bildung das Wasserstoffatom der Hydroxylgruppe betheiligt ist, würden als normale Oxycarbonsäurederivate erscheinen und demnach farblos sein. Dem Widerspruch dieser Hypothese, welcher in der Löslichkeit des Esters der 2,3-Oxynaphtoësäure in Alkalien mit gelber Farbe liegt, wäre durch die Annahme zu begegnen, dafs diese Löslichkeit durch die Bildung einer gelben Natriumverbindung bedingt

[1] Ber. 28, 3100—3101.

ist. Eine Stütze für die Auffassung der Oxynaphtoësäure als Dihydroketonnaphtoësäure erblickt Verfasser einmal in der intensiv gelben Farbe ihrer Lösungen in concentrirter Schwefelsäure, insbesondere aber in den Resultaten der Untersuchung von V. Meyer[1]) über die Esterification der aromatischen Oxycarbonsäuren, worin dieser fand, daſs im Gegensatz zur α-Oxynaphtoësäure die in Rede stehende β-Oxynaphtoësäure sich wie eine Benzoësäure verhält, indem sie sich mit Leichtigkeit in Ester überführen läſst. Analog der 2, 3-Oxynaphtoësäure scheint sich auch die *2, 3-Amidonaphtoësäure* zu verhalten, welche ebenso wie ihr Aethyläther gelb gefärbt ist. Das Natriumsalz ist gelblich getönt. Hiernach besitzt die 2, 3-Amidonaphtoësäure die Constitution einer *Dihydro-2-ketimido-3-naphtoësäure*, von welcher desmotropen Form ihr Ester und die goldgelbe Phenyl-2-amido-3-naphtoësäure (β-Anilido-β-naphtoësäure von Schoepff[2]) abzuleiten wären. Den mineralsauren Salzen und der Acetylsäure liegt dagegen die normale Amidonaphtoësäure zu Grunde. *Wt.*

M. Schoepff. Zur Constitutionsfrage der 2, 3-Oxynaphtoësäure[3]). — Im Hinblick auf die Veröffentlichung Möhlau's[4]), der die 2, 3-Oxynaphtoësäure nicht als Oxysäure, sondern als Dihydro-2-keto-3-naphtoësäure von der Formel

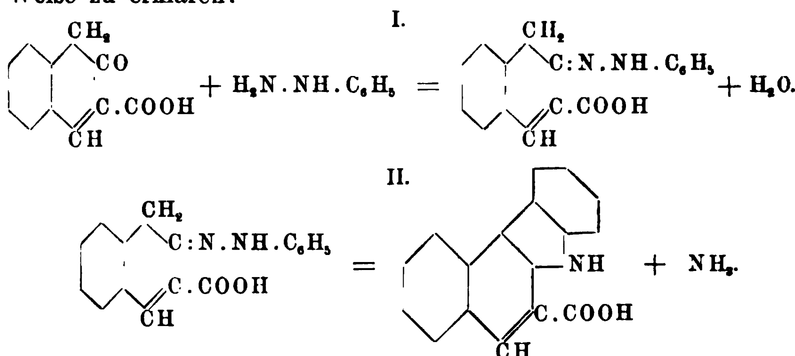


ansieht, theilt Verfasser eine gemeinsam mit Wilcke unternommene Arbeit[5]) mit, die Möhlau's Ansicht bestätigt. Danach führte die Einwirkung von Phenylhydrazin auf 2, 3-Oxynaphtoësäure nicht zu der erwarteten Phenylhydrazidonaphtoësäure, $C_6H_5.NH.NH.C_{10}H_6.COOH$, sondern es entstand unter NH_3- und H_2O-Abspaltung eine bei 325° schmelzende, in gelbgrünen Nadeln krystallisirende Säure, für die durch Analyse und Molekulargewichtsbestimmung die Formel $C_{17}H_{11}NO_2$ festgestellt wurde gemäſs der Gleichung: $C_{11}H_8O_3 + C_6H_8N_2 = C_{17}H_{11}NO_2 + NH_3 + H_2O$. Zur Klarstellung der Constitution dieses Körpers wurde zu ermitteln gesucht, in welcher Form der Stickstoff in demselben enthalten ist. Eine Nitrosoverbindung konnte nicht erhalten werden. Dagegen wirkte Essigsäureanhydrid so ein, daſs neben

---

[1]) Ber. 28, 189. — [2]) Ber. 25, 2741; JB. f. 1892, S. 2015 ff. — [3]) Ber. 29, 265—270. — [4]) Ber. 28, 3100. — [5]) Inaug.-Diss. Rostock 1895, S. 27—36.

der Acetylirung eine mit Wasserabspaltung verbundene Condensation eintrat, an der die Carboxylgruppe betheiligt sein mufste, da das Product nicht mehr in Alkalien löslich war. Durch Zinkstaubdestillation der Säure wurde deren Muttersubstanz gewonnen, für die durch Analyse die Formel $C_{16}H_{11}N$ festgestellt wurde. Aus derselben wurde eine Nitroso-, Acetyl- und Benzoylverbindung dargestellt, woraus Verfasser folgert, dafs in beiden Körpern der Stickstoff in Form einer Imidgruppe vertreten sei. Der geringe Wasserstoffgehalt der Verbindungen veranlafst ihn zu der Annahme einer zwischen dem Benzol- und Naphtalinkern eingetretenen directen Bindung, die zur Bildung einer Phenylnaphtylcarbazolcarbonsäure führte. Demnach wäre die Reaction in folgender Weise zu erklären:



Die Oxynaphtoësäure müfste also als Ketosäure reagirt haben. Die NH_3-Abspaltung würde als neues Analogon zu der Fischerschen Synthese alkylirter Indole zu betrachten sein [1]) mit der Modification, dafs die Reaction im vorliegenden Falle *ohne* Condensationsmittel vor sich ging. Verfasser sieht übrigens die vorliegenden Versuche nicht als zwingenden Beweis für die Richtigkeit des angenommenen Reactionsverlaufes an. Im Verlaufe der Arbeit wurden folgende Körper dargestellt und analysirt. Phenylnaphtylcarbazolcarbonsäure: Molekulare Mengen Phenylhydrazin und Oxynaphtoësäure wurden unter Rückflufs circa 20 Minuten erhitzt. Die Reaction begann mit H_2O- und NH_3-Abspaltung bei 130 bis 140° und ging dann unter Temperaturerhöhung von selbst weiter. Das mit Alkohol ausgekochte, aus Eisessig umkrystallisirte Reactionsproduct bildet gelbgrüne, in den meisten Lösungsmitteln unlösliche Nadeln. Schmelzp. 325°. — Der Aethylester,

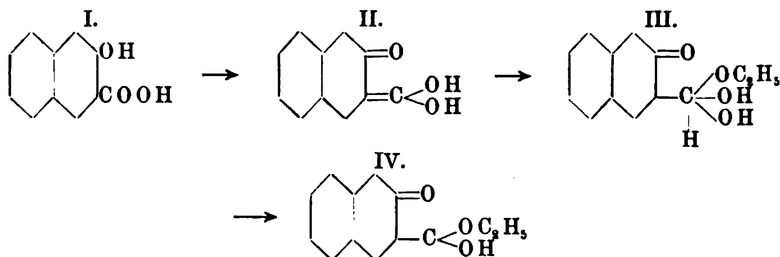
[1]) Ber. **19**, 1563; Ann. **236**, 116.

durch Einwirkung von Chlorwasserstoff erhalten, bildet, aus Eisessig umkrystallisirt, gelbe Nadeln, die in Alkohol, Aether, Benzol, Essigester leichter löslich als die Säure sind. Schmelzp. 175°. — Salze: Das Natriumsalz krystallisirt in silberglänzenden Blättchen, die bei 100° gelb werden. Das Calcium-, Baryum- und Magnesiumsalz sind gelb gefärbt und schwer löslich. — Acetylverbindung: Beim Kochen mit Essigsäureanhydrid und entwässertem Natriumacetat fiel ein krystallinischer Körper aus, der nur in alkoholischer Phenollösung löslich war, aus der er durch Zusatz von Wasser wieder ausfiel. Die Unlöslichkeit in Alkali läfst auf Mitwirkung der Carboxylgruppe bei der Reaction schliefsen. Die Analysen stimmen für eine Acetylverbindung minus Wasser. Schmelzp. über 350°. — Phenylnaphtylcarbazol: Je 1 g Säure wurde mit je 30 g im Wasserstoffstrome ausgeglühtem Zinkstaub im Wasserstoffstrome destillirt. Die vereinigten Destillate, braune, harzige Massen, wurden in Benzol gelöst, das Lösungsmittel verdunstet und der weifse Rückstand aus Petroläther umkrystallisirt. Schmelzp. 120°. Leicht löslich in Alkohol, Aether, Benzol, Toluol, Eisessig. Die Lösungen fluoresciren blau. Ein mit der Lösung getränkter Fichtenspahn wird in Salzsäuregas violett. Die Verbindung bildet ein aus Benzol in rothen Nadeln krystallisirendes Pikrat. — Nitrosophenylnaphtylcarbazol: Eine alkoholische Lösung des Carbazols giebt mit Aethylnitrit und Salzsäure versetzt einen gelben Niederschlag, der aus Ligroin in gelben Nadeln krystallisirt. Schmelzp. 132°. Leicht löslich in Alkohol, Aether, Benzol, Chloroform. Löst sich mit grüner Farbe in concentrirter Schwefelsäure und zeigt die Liebermann'sche Reaction. — Acetylphenylnaphtylcarbazol: Durch Kochen des Carbazols mit der sechsfachen Menge Essigsäureanhydrid bei Gegenwart von Natriumacetat, Eingiefsen des Productes in Wasser und Umkrystallisiren des abgeschiedenen Körpers aus Alkohol. Silberglänzende Blättchen. Schmelzp. 142°. — Benzoylphenylnaphtylcarbazol: Durch kurzes Erhitzen des Carbazols mit etwas mehr als 1 Mol. Benzoylchlorid. Die grüne Lösung erstarrt durch Eingiefsen in Wasser nach längerer Zeit zu einem grünen Niederschlag. Dessen alkoholische Lösung, mit Thierkohle entfärbt, hinterläfst beim Verdunsten weifse Nädelchen. Schmelzp. 170°. Leicht löslich in Alkohol, Aether, Eisessig. *Kn.*

H. E. Armstrong. Note on etherification[1]). — Verfasser giebt der Esterbildung bei der *2,3-Oxynaphtoësäure* in Rücksicht

[1]) Chem. News 73, 127.

auf den von ihm angenommenen tautomeren Charakter dieser Säure folgende Deutung:



Die alkoholanziehende Kraft der Carboxylgruppe, die zur Bildung von Körper III. führt, wird beeinflufst durch die benachbarten Substituenten, wodurch Verfasser die Gesetzmäfsigkeit der Esterbildung, die von V. Meyer aufgefunden, zu erklären sucht. *Mr.*

Wilhelm Wislicenus. Ueber das Verhalten alkalischer Lösungen des Formylphenylessigesters gegen Säuren [1]). — Die beiden isomeren Formylphenylessigester unterscheiden sich durch den Grad ihrer sauren Eigenschaften [2]). Die in Zukunft als α-Ester zu bezeichnende ist die schwächer saure „Enolform", $CH(OH):C(C_6H_5).COOC_2H_5$, also Oxymethylenphenylessigester. Derselbe ist flüssig und zeigt die blauviolette Eisenchloridreaction. Sein Isomeres, der feste β-Ester, hat stärker saure Eigenschaften und ist höchst wahrscheinlich als die „Aldoform", $CHO.CH(C_6H_5).COOC_2H_5$, d. h. als der eigentliche Formylphenylessigester aufzufassen. Die Isomerie ist auch noch bei den Metallverbindungen der Ester vorhanden und es steht damit offenbar die auffallende Erscheinung im Zusammenhange, dafs aus ein und derselben alkalischen Lösung durch Einleiten von Kohlensäure der Ester in der flüssigen α-Form, durch überschüssige Schwefelsäure aber in der festen, stärker sauren β-Form ausgefällt wird. Versuche, die an anderen Körpern angestellt worden sind und die fortgesetzt werden, deuten darauf hin, dafs man die verschiedene Wirkung schwacher und starker Säuren auf alkalische Lösungen [3]) geradezu als Methode zur Aufsuchung labiler Isomerer von verschiedener Acidität wird benutzen können. *Hr.*

W. Wislicenus. Ueber die Isomerie der Formylphenylessigester [4]). — Bei der Einwirkung von Natrium auf ein Gemenge

---

[1]) Ber. 29, 742—743. — [2]) Ber. 28, 767. — [3]) Vgl. Hantzsch u. Schultze, Ber. 29, 700. — [4]) Ann. Chem. 291, 147—216.

von Phenylessigester und Ameisensäureester entsteht, wie der Verfasser schon früher[1]) mitgetheilt hat, kein einheitliches Product, sondern ein Gemenge einer flüssigen und einer festen Verbindung, die beide nach der Formel $C_{11}H_{12}O_3$ zusammengesetzt sind und als α- und β-Formylphenylessigester bezeichnet werden. Die flüssige α-Verbindung ist ein Oel, das bei 15 mm Druck bei 135°, bei 25 mm Druck bei 146° siedet, das specifische Gewicht, von W. H. Perkin bestimmt, ist $d\frac{15}{15^0} = 1{,}12435$, $d\frac{20}{20^0} = 1{,}12045$. Die Molekulargewichtsbestimmungen nach der Gefriermethode gaben in Benzol und in Eisessig auf die Formel $C_{11}H_{12}O_3$ stimmende Werthe. Die Verbrennungswärme beträgt nach Stohmann 6868,3 cal. pro Gramm. In organischen Lösungsmitteln ist der Ester in jedem Verhältnifs mischbar, in Wasser ist er nicht löslich. In Sodalösung löst er sich nur sehr langsam auf, in verdünnter Natronlauge rascher, aber nicht so leicht, wie der β-Ester. Seine Lösungen werden durch Eisenchlorid blauviolett gefärbt, wodurch er sich scharf vom β-Ester unterscheidet, der diese Reaction nicht zeigt. In zugeschmolzenen reinen Glasröhren scheint sich der α-Ester beliebig lange unverändert zu halten, in Flaschen, die hin und wieder geöffnet werden, pflegt bald eine Ausscheidung des festen Isomeren zu erfolgen. Trägt man in das flüssige Isomere einen Krystall des festen ein, so geht die Umwandlung in die β-Modification sicher vor sich. Man erhält den α-Ester in der Weise frei von dem festen Isomeren, dafs man dieses, oder bequemer das bei der Darstellung erhaltene Gemenge der beiden Körper in Portionen von 10 bis 20 g mehrfach der Vacuumdestillation unterwirft. Der β-Ester bildet kleine, glänzende Blättchen, die bei etwa 70° unter Umwandlung in die flüssige Modification schmelzen. Das specifische Gewicht ist nach J. Traube 1,271, die Verbrennungswärme nach Stohmann 6851,4 cal. pro Gramm. Der Ester löst sich leicht in Alkohol, Essigäther, Methylal, weniger leicht in Aether, noch weniger in Chloroform (ungefähr 5 Proc. bei gewöhnlicher Temperatur), dann folgt Benzol, Petroläther, Tetrachlorkohlenstoff. In dem α-Ester ist er nicht löslich. In alkalischen Flüssigkeiten löst er sich viel leichter, als die α-Modification. Die frisch bereitete alkoholische Lösung färbt sich mit Eisenchlorid nicht oder höchstens schwach mattgrünlich. Der β-Ester wird rein erhalten, wenn man das Gemenge der Isomeren mit Aether oder besser noch mit Chloroform oder Benzol zerreibt, dann absaugt und den Rückstand auf

[1]) Ber. 20, 2933; 28, 767.

Thontellern durch Decken mit wenig Aether vollständig von α-Ester befreit. Aus der flüssigen Modification kann man die feste rasch so erhalten, dafs man die Lösung der α-Verbindung in Natronlauge in der Kälte in überschüssige verdünnte Schwefelsäure eintropfen läfst, wobei sich der β-Ester ausscheidet. Beim Aufbewahren in zugeschmolzenen Röhren hält sich die β-Verbindung unverändert. An der Luft geht sie sehr langsam in α-Ester über. In Lösung erfolgt der Uebergang der isomeren Ester in einander schon bei gewöhnlicher Temperatur, indem sich in den meisten Lösungsmitteln, gleichgültig, ob man vom α- oder vom β-Ester ausgegangen ist, nach einiger Zeit ein Gemenge beider Isomerer in einem bestimmten Verhältnifs befindet, das sich nicht weiter ändert. Dies liefs sich auf colorimetrischem Wege mittelst der Eisenchloridreaction des α-Esters feststellen. Das Mengenverhältnifs der beiden Formen im Gleichgewichtszustande ist abhängig von Temperatur (dieser Punkt ist wenig studirt), Art des Lösungsmittels und Concentration. Höhere Concentration begünstigt die α-Form. Höher dissociirende Kraft des Lösungsmittels (gröfsere Dielektricitätsconstante) scheint die β-Form zu begünstigen. In der folgenden Reihe der Lösungsmittel: Methylalkohol, Aethylalkohol, Aether, Schwefelkohlenstoff, Methylal, Aceton, Chloroform, Benzol, nimmt der Gehalt an β-Ester im Gleichgewichtszustande immer mehr und mehr ab. In der Chloroform- und der Benzollösung scheint nach genügend langer Zeit, wenn man auch von einem β-Ester ausgegangen ist, nur die α-Form vorhanden zu sein. Der Verfasser glaubt, dafs die Isomerie der beiden Modificationen auf Structurverschiedenheit beruhe. Die flüssige α-Modification spricht er als Oxymethylenphenylessigester, $HOCH=C(C_6H_5).COOC_2H_5$ (Enolform), an, die feste β-Modification als eigentlichen Formylphenylessigester, $CHO.CH(C_6H_5).COOC_2H_5$ (Aldoform). Hierfür scheinen ihm die folgenden physikalischen und chemischen Eigenschaften der Isomeren zu sprechen: Die von Brühl[1]) gemessene Molekularrefraction des α-Esters gab für die Oxymethylenformel stimmende Werthe. Die Refraction des β-Esters, die nur in Lösung untersucht werden konnte, ergab für eine alkoholische Lösung Werthe, die zwischen die für Enol- und für Aldoform berechneten fallen, so dafs man unter Annahme einer partiellen Umlagerung den festen Ester für die Aldoform ansehen kann. Die Molekularrotation der beiden Isomeren, von W. H. Perkin sen. untersucht, gab folgende

[1]) Siehe das Referat über Brühl's diesbezügliche Arbeit.

Resultate: Die α-Modification (in unverdünntem Zustande gemessen) besitzt bei 15° die Molekularrotation 19,322, die β-Modification (20,253 proc. frisch bereitete Lösung in Benzylalkohol) die Molekularrotation 16,544. Der Unterschied (2,778) ist etwas kleiner als der für diese Art Isomerie berechnete (3,101), was aber gleichfalls durch partielle Umlagerung erklärt werden kann. Die Untersuchung des molekularen Lösungsvolumens, von J. Traube ausgeführt, ergab für die α-Verbindung v_m in Benzollösung 170,8 und 171,2 gegen 170,4 für die Oxymethylenformel berechnet, in Chloroformlösung 170,1 gegen 170,4 berechnet, in Alkohol 166,9 und 167,2 gegen 166,4 berechnet. — Beim β-Ester hingegen berechnet sich m_v in Benzol und Chloroform zu 175,3, gefunden wurde 165,6 und 167,7, für Alkohol ist 171,3 berechnet, während 162,7 und 163,3 gefunden wurde. Diese Nichtübereinstimmung soll sich nach Traube durch die Annahme einer gröfseren Anzahl (ein Drittel bis die Hälfte) von complexeren Molekülen in den Lösungen des β-Esters erkären, doch stimmt dies nicht mit den Molekulargewichtsbestimmungen. Essigsäureanhydrid wirkt beim Erhitzen auf 160° im Rohr auf beide Modificationen in gleicher Weise ein unter Bildung des Acetats des Oxymethylenphenylessigesters, $CH_3.CO.O.CH:C(C_6H_5).COOC_2H_5$. Das Acetat ist ein wasserhelles Oel, das unter 18 mm Druck bei 184° siedet, in Wasser unlöslich und in den organischen Lösungsmitteln löslich ist. In Schwefelkohlenstofflösung mit Brom behandelt geht es in das Dibromid (o-Acetyl-α,β-dibromtropasäureester), $CH_3.CO OCHBr.CBr(C_6H_5).COOC_2H_5$, über. Glänzende, kleine Prismen vom Schmelzpunkt 67°, leicht löslich in allen organischen Lösungsmitteln. Die Benzoylirung, die in verdünnter Natronlauge durch Schütteln mit Benzoylchlorid unter Kühlung, ferner in ätherischer Lösung unter Einstäuben von Natriumäthylat und endlich in Pyridinlösung ausgeführt wurde, ergab stets sowohl mit α- als mit β-Ester ein und dasselbe Product, das Benzoat des Oxymethenphenylessigesters, $C_6H_5.CO.O.CH:C(_6H_5).COOC_2H_5$. Aus Alkohol umkrystallisirt, grofse, glänzende, rhomboëdrische Prismen vom Schmelzp. 87 bis 88°. — Phenylcyanat vereinigt sich bei längerer Einwirkung in der Kälte mit der α-Modification additionell zum Carbanilsäureester des Oxymethylenphenylessigesters, $C_6H_5.NH.CO.O.CH:C(C_6H_5).COOC_2H_5$. Dieser krystallisirt aus Alkohol in mikroskopischen Blättchen von unregelmäfsig sechseckigem Umfange, schmilzt bei 116°, löst sich leicht in Alkohol, Aether, Benzol, schwerer in Petroläther und ist in Wasser unlöslich. Beim Erhitzen zerfällt er in Phenylcyanat und α-Ester. Die

β-Modification reagirt, wie das bei Abwesenheit einer Hydroxylgruppe zu erwarten ist, auch bei sehr langem Stehen mit Phenylcyanat nicht; aufser ganz geringen Spuren des α-Carbanilsäureesters wurden die unveränderten Ausgangskörper zurückerhalten. Zum Vergleich wurde noch das feste Oxymethylenbenzylcyanid, $HOCO:C(C_6H_5).CN$, in gleicher Weise mit Phenylcyanat behandelt. Hierbei entstand der Carbanilsäureester, $C_6H_5.NH.CO.OCH:C(C_6H_5)CN$, der aus Alkohol krystallisirt kleine Nädelchen vom Schmelzp. 153 bis 154° bildet. — Salze der Formylphenylessigester. Die α-Natriumverbindung, $CH(ONa):C(C_6H_5).COOC_2H_5$, entsteht bei Einwirkung von Natriumdraht auf die ätherische Lösung der α-Form als schneeweifse, kugelige Krystallaggregate gleichzeitig mit kleineren Mengen einer weifsen, pulverigen Natriumverbindung, die nicht genauer untersucht ist und mit verdünnter Schwefelsäure keinen der beiden Ester regenerirt. Die krystallisirte Natriumverbindung ist in Wasser sehr leicht löslich, die Lösung zeigt alkalische Reaction; in Alkohol und Essigäther ist sie gleichfalls leicht löslich, in Aether weniger, in Benzol gar nicht. Beim Erhitzen auf 120° schmilzt sie unscharf und unvollständig. Die alkoholische Lösung färbt sich mit Eisenchlorid roth. Der β-Ester wirkt unter gleichen Umständen auf Natrium viel langsamer ein, es bildet sich etwas von der pulverigen Natriumverbindung, aber nicht die Krystalle. Beim Uebergiefsen des festen α-Salzes mit verdünnter Schwefelsäure scheidet sich der ölige α-Ester aus. Beim Uebergiefsen mit Eisenchloridlösung entsteht das tiefblauviolette Eisensalz. Die wässrige Lösung des Natriumsalzes, die mit Eisenchlorid eine nicht sehr intensive, bald verschwindende Blaufärbung giebt, scheidet beim Einleiten von Kohlensäure langsam α-Ester aus, dem erst nach langer Einwirkung etwas β-Ester beigemengt ist. Ebenso entsteht α-Ester bei langsamem Zusatz von verdünnter Schwefelsäure zu der wässrigen Lösung. Giefst man aber die wässrige Lösung in überschüssige verdünnte Schwefelsäure, so scheidet sich nur die feste β-Verbindung aus. Verfasser schliefst daraus, dafs in der wässrigen Lösung das Natriumsalz des β-Esters enthalten sei, was auch durch die Entstehung des β-Kupfersalzes gestützt wird. — α-Kupfersalz, $Cu[O.CH:C(C_6H_5).COOC_2H_5]_2$, entsteht durch Fällung der alkoholischen Lösung des α-Esters mit einer wässrigen Kupferacetatlösung. Der grüne krystallinische Niederschlag, der in Wasser unlöslich, in Aether ziemlich schwer, in Alkohol und Benzol leichter löslich ist, geht beim Umkrystallisiren aus heifsem Alkohol in glänzende, grüne Nadeln über, die 2 Mol.

Krystallalkohol enthalten, beim Stehen an der Luft und beim Erwärmen über 80° rasch verwittern und bei 171 bis 173° schmelzen. Das erste Molekül Alkohol entweicht schneller, als das zweite. Beim Uebergiefsen mit verdünnter Schwefelsäure scheidet das Salz den flüssigen α-Ester aus. Die grüne alkoholische Lösung giebt mit Eisenchlorid Blaufärbung. Beim Umkrystallisiren aus Alkohol scheidet sich eine sehr kleine Menge einer dunkelgrünen unlöslichen Kupferverbindung aus von der Formel $C_{18}H_{16}O_4Cu$. Diese wird von kalter Schwefelsäure nicht zersetzt. — β-Kupfersalz, $Cu[CO.CH(C_6H_5)COOC_2H_5]_2$ (?), entsteht beim Fällen einer eiskalten wässrigen Lösung des α-Natriumsalzes mit Kupfersulfat. Hellbläulichgrüner Niederschlag, der nicht analysenrein erhalten werden konnte. Giebt mit verdünnter Schwefelsäure sofort festen β-Ester. Schon nach vierstündigem Stehen ist es theilweise in α-Salz verwandelt, beim Erwärmen mit Alkohol geht es unter Umwandlung eines kleinen Theiles in eine unlösliche Kupferverbindung, gröfstentheils in das krystallalkoholhaltige α-Salz, $Cu[OCH:C(C_6H_5)COOC_2H_5]_2 + 2\,C_2H_6O$, über. *H G.*

J. W. Brühl. Spectrochemische Untersuchung des α- und β-Formylphenylessigesters [1]. — Die von W. Wislicenus [2]) dargestellten zwei Modificationen des Formylphenylessigesters, der flüssige α-Ester und der feste β-Ester, wurden spectrochemisch untersucht, ersterer in reinem Zustande und in Lösung, letzterer nur in Lösung. In der umstehenden Tabelle sind die erhaltenen Werthe für die Molekularrefraction und -dispersion enthalten.

Für die Constitutionsformeln, die nach W. Wislicenus den beiden Modificationen zukommen sollen, berechnen sich folgende Molekularrefractionen und -dispersionen:

	$\mathfrak{M}_\alpha$	$\mathfrak{M}_{Na}$	$\mathfrak{M}_\gamma - \mathfrak{M}_\alpha$
Enolform, $HOCH:C(C_6H_5)COOC_2H_5$ . . .	52,08	52,44	1,90
Aldoform, $CHO.CH(C_6H_5)COOC_2H_5$ . . .	51,07	51,50	1,74

Die für reinen α-Formylphenylessigester gefundenen Werthe stimmen hinsichtlich der Refraction mit den für die Enolform berechneten ziemlich gut überein, so dafs man ersteren als Oxymethylenphenylessigester betrachten kann. Dasselbe Resultat giebt die Chloroformlösung, während die äthylalkoholische Lösung sowohl frisch bereitet, als auch nach längerem Stehen auf die Aldoform stimmende Werthe giebt. Für die Lösungen des β-Esters wurde

---

[1]) Ann. Chem. **291**, 217—225. — [2]) Ber. **20**, 2933; **28**, 767; Ann. Chem. **291**, 147.

Nummer	Lösungsmittel	Gelöste Substanzen in Procent.	Temperatur t^0	Dichte d_4^t	Molekularrefraction und -dispersion $\left(\frac{n^2-1}{n^2+2}\right)\frac{P}{d} = \mathfrak{M}$			Bemerkungen
					$\mathfrak{M}_\alpha$	$\mathfrak{M}_{Na}$	$\mathfrak{M}_\gamma - \mathfrak{M}_\alpha$	
				α - Formylphenylessigester				
1	—	—	22,7	1,1129	53,22	53,65	2,62	Farblos, flüssig, Siedep. 139 bis 140°, 16 mm Druck. Einige Tage nach der Darstellung untersucht.
2	—	—	20,5	1,1200	53,06	53,51	2,60	Vorstehendes nach vier Monaten gröſstentheils erstarrt und durch Anwärmen wieder verflüssigt.
3	—	—	20,8	1,1221	52,99	53,42	2,55	Vorstehendes nach vier Wochen wieder zu ca. einem Drittel auskrystallisirt, von welchem das Flüssige abgegossen.
4	—	—	18,2	1,1210	53,04	53,49	2,63	Neues Präparat, farblos, flüssig, Siedep. 140°, 18 mm Druck. Fünf Tage nach der Darstellung untersucht.
5	Chloroform	70,438	19,6	1,2059	53,42	53,86	2,63	Nr. 1 bis 3 wieder vollkommen erstarrt, eine halbe Stunde auf 80° erwärmt und verflüssigt. Chloroformlösung sofort untersucht.
6	Chloroform	70,438	18,4	1,2025	53,84	54,31	2,69	Vorstehende Lösung Nr. 5 nach 13 Tagen.
7	Aethylalkohol	25,55	19,8	0,8803	51,77	52,17	2,28	Nr. 4 in frischem, flüssigem Zustande gelöst und die Lösung binnen zwei Stunden untersucht.
8	Aethylalkohol	25,55	17,0	0,8843	51,35	51,73	2,06	Vorstehende Lösung Nr. 7 nach 7 Tagen.
9	Aethylalkohol	25,55	15,8	0,8855	51,44	51,83	2,12	Vorstehende Lösung Nr. 7 bis 8 nach 45 Tagen.
				β - Formylphenylessigester				
10	Aethylalkohol	25,59	22,5	0,8788	51,77	52,13	2,11	Farblose Nadeln, Schmelzp. ca. 70°. Die alkoholische Lösung des frischen Präparates sofort untersucht.
11	Aethylalkohol	25,59	16,8	0,8844	51,40	51,78	2,06	Vorstehende Lösung Nr. 10 nach vier Monaten. Reagirte noch vollkommen neutral.
12	Methylalkohol	30,076	17,2	0,8918	51,42	51,81	2,07	Frisches Präparat, Methylalkohollösung sofort untersucht.
13	Methylal	14,045	15,3	0,8973	53,53	54,00	2,79	Frisches Präparat, Methylallösung sofort untersucht.

bei Anwendung von Aethyl- oder Methylalkohol als Lösungsmittel stets für die Aldoform stimmende Werthe gefunden, während in Methylallösung sich auf die Enolform stimmende Zahlen ergeben. Danach schien es, als ob durch Alkohol die Enolform in die Aldoform, durch Methylat die Aldoform in die Enolform umgewandelt würde. Dafs derartige Uebergänge der beiden Modificationen durch Lösungsmittel stattfinden, hat W. Wislicenus l. c. gleichzeitig auf colorimetrischem Wege nachgewiesen. Doch ist nach seinen Versuchen die Umwandlung eine sehr langsam verlaufende und namentlich bei Anwendung von Aethylalkohol durchaus keine vollständige. — Brühl zieht aus seinen Versuchen den Schlufs, dafs beide tautomeren Formen existiren, wenigstens in Lösung. Der reine α-Ester entspricht der Enolform, während der feste β-Ester sowohl die Aldoform, als auch die zweite stereomere Enolform sein kann. In der Arbeit finden sich auch Bestimmungen der Molekularrefraction und -dispersion von Phenylacetaldehyd und Phenylessigester, wenigstens hinsichtlich der Refraction, die normale Resultate ergeben.

	$\mathfrak{M}_\alpha$	$\mathfrak{M}_{Na}$	$\mathfrak{M}_\gamma - \mathfrak{M}_\alpha$
$C_6H_5.CH_2.CHO$, gefunden	35,52	35,78	1,52
$C_6H_5.CH_2.CHO$, berechnet	35,58	35,82	1,38
$C_6H_5.CH_2.COOC_2H_5$, gefunden . . .	46,24	46,55	1,72
$C_6H_5.CH_2.COOC_2H_5$, berechnet . . .	46,38	46,71	1,61

H. G.

L. Bouveault. Action du chlorure d'éthyloxalyle sur les hydrocarbures aromatiques en présence du chlorure d'aluminium [1]). — Läfst man Aethyloxalsäurechlorid, $C_2H_5O.CO.COCl$, nach der Methode von Anschütz [2]) bereitet, in der Weise auf aromatische Kohlenwasserstoffe einwirken, dafs man ein Gemenge gleicher Moleküle des Chlorids und des Kohlenwasserstoffs zu Aluminiumchlorid (1 Mol.), das mit etwas Schwefelkohlenstoff überdeckt ist, tropfenweise zusetzt und anfänglich schwach erhitzt, so entsteht in guter Ausbeute der Ester einer aromatisch substituirten Glyoxylsäure: $C_6H_6 + ClCO.COOC_2H_5 = HCl + C_6H_5.CO.COOC_2H_5$. Das Reactionsproduct wird mit Wasser behandelt, gewaschen und im Vacuum destillirt. Durch Kochen mit Sodalösung lassen sich Salze der Glyoxylsäuren und daraus die Säuren selbst erhalten. — Erfolgt die Einwirkung auf substituirte Benzole, so bildet sich allgemein nur eins der möglichen Isomeren, nämlich die Paraverbindung, falls deren Entstehung möglich ist. Aus Toluol ent-

[1]) Compt. rend. **122**, 1062. — [2]) Ber. **19**, 2158.

steht *p-Tolylglyoxylsäureester*, aus m-Xylol *2, 4-m-Xylylglyoxylsäureester*, aus Anisol *p-Methoxylphenylglyoxylsäureester*. — Aus Phenolen kann man mit Aethyloxalsäurechlorid nicht Glyoxylsäureester erhalten. *H. G.*

Carl Goldschmidt. Ueber die Einwirkung von Ammoniak auf Benzoylessigester [1]). — Wird bei 0° Ammoniak in eine trockne, ätherische Lösung von Benzoylessigester eingeleitet, so scheidet sich *Ammoniakbenzoylessigester*, $C_6H_5-CO-CH_2-CO_2C_2H_5NH_3$, als weifses, in Wasser und Alkohol lösliches Pulver aus. Aus Alkohol krystallisiren atlasglänzende Blätter vom Schmelzp. 198°. Dieselben sublimiren und werden von verdünnter Natronlauge unter Ammoniakbildung zersetzt. — Methylamin liefert mit ätherischem Benzoylessigester ebenfalls einen weifsen Körper, der aber langsam unter Wasserabspaltung in öligen *β-Methylimidohydrozimmtsäureester*, $C_6H_5-C(=NCH_3)-CH_2-COOC_2H_5$, übergeht. *Tf.*

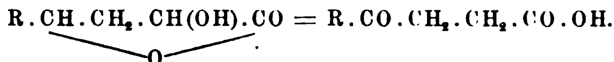
T. Klobb [2]) stellte einige neue *cyanhaltige Säuren* dar. Er erhielt die *Aethylphenacylcyanessigsäure*, $C_6H_5COCH_2C(C_2H_5)[-CN, -COOH]$, durch Behandeln von Phenacylcyanessigäther mit Natriumalkoholat und Jodäthyl und Verseifen des so gebildeten Esters mit der berechneten Menge alkoholischer Kalilauge in der Kälte. Dieselbe bildet prismatische, bei 193° schmelzende, in kaltem Wasser, Benzol und Chloroform nicht, in siedendem Wasser und Aether wenig, in Alkohol leicht lösliche Nadeln. Das *Silbersalz*, $C_6H_5COCH_2C(C_2H_5)[-CN, -COOAg]$, wird als krystallinisches, perlmutterglänzendes, mit Wasser von 100° sich unter Schwärzung zersetzendes Pulver erhalten. Die analog dargestellte *Methylphenacylcyanessigsäure*, $C_6H_5COCH_2C(CH_3)[-CN, -COOH]$, erscheint in weifsen, in siedendem Wasser, Alkohol, Aether und Essigsäure sehr leicht, in Benzol und Chloroform wenig löslichen, bei 172° unter Violettfärbung schmelzenden Krystallen. Die in gleicher Weise erhaltene *Propylphenacylcyanessigsäure*, $C_6H_5COCH_2C(C_3H_7)[-CN, -COOH]$, krystallisirt in Nadeln, schmilzt bei 188 bis 189° zu einer violetten Flüssigkeit, löst sich nicht in Benzol, sehr leicht in Alkohol und Aether und unterscheidet sich von der Aethylphenacylessigsäure durch eine gröfsere Löslichkeit in Aether und Wasser. Die *Benzylphenacylcyanessigsäure*, $C_6H_5COCH_2CH(C_7H_7)[-CN, -COOH]$, endlich wird durch Behandeln von Phenacylcyanessigsäure-Methyläther mit Natriummethylat und Benzylchlorid und Verseifen des so gebildeten Esters in Acetonlösung mit alkoholischem Kali in

---

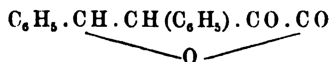
[1]) Ber. 29, 105. — [2]) Bull. soc. chim. [3] 15, 773.

langen, prismatischen, bei 178° schmelzenden, in Wasser, Benzol und Ligroin nicht, in Alkohol, Aether und Aceton leicht löslichen Nadeln erhalten. Das *Baryumsalz*, $[C_6H_5COCH_2C)(C_7H_7)(-CN, -COO)]_2Ba . H_2O$, bildet weifse, aus feinen, concentrisch gruppirten Nadeln bestehende, in Wasser lösliche Warzen. Die hier beschriebenen Säuren zersetzen sich beim Kochen mit Alkali unter Ammoniakentwickelung unter Bildung neuer, stickstofffreier Säuren. *Wt.*

E. Erlenmeyer jun. Ueber die Bildung der Desylessigsäure aus Phenylbrenztraubensäure und Benzaldehyd [1]). — Es war zu erwarten, dafs die von Fittig [2]) beschriebene Umlagerung ungesättigter α-Hydroxysäuren in die isomeren γ-Ketonsäuren auch bei den αγ-Dihydroxysäuren bezw. den aus denselben abzuleitenden Lactonen stattfinden werde:



Zu einem solchen Lacton konnte man gelangen durch Reduction des von Erlenmeyer und Knight [3]) beschriebenen Condensationsproductes aus Phenylbrenztraubensäure und Benzaldehyd, welchem die Constitution



zukommt. Durch Kochen dieses Lactons mit Zinkstaub und Eisessig wurde das Zinksalz einer acetylirten ungesättigten Monohydroxysäure erhalten. Als diese Säure zur Abspaltung der Acetylgruppe mit Salzsäure gekocht wurde, ergab sie eine Säure, welche den Schmelzpunkt 162° und die Zusammensetzung der *β-Phenylbenzoylpropionsäure* oder *Desylessigsäure*, $C_6H_5.CO.CH(C_6H_5)CH_2.CO_2H$, von Knoevenagel [4]) zeigte. Die Identität der beiden Präparate wurde insbesondere durch Vergleichung und Feststellung der sehr charakteristischen Krystallform (tetragonale, oktaëderähnliche Pyramiden mit kleiner Basisfläche) durch Bruhns aufser Zweifel gestellt. — Durch die Verwirklichung dieser Reaction ist ein Weg angedeutet, um von α-Ketonsäuren zu γ-Ketonsäuren bestimmter Constitution zu gelangen, und es soll diese Reaction noch bei einigen anderen Oxylactonen untersucht werden. — Es scheint das Vorhandensein einer Carboxylgruppe zum Zustandekommen der Fittig'schen Umlagerung nicht nothwendig zu sein. Salonina [5]) hat gefunden, dafs der Allylalkohol beim Erhitzen

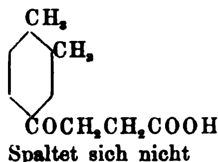
[1]) Ber. 29, 2585—2588. — [2]) Ber. 28, 1724. — [3]) Ber. 27, 2224. — [4]) JB. f. 1888, S. 698. — [5]) JB. f. 1887, S. 1255.

mit verdünnten Mineralsäuren neben Propionaldehyd Methyläthylacroleïn liefert: HCH:CH.$CH_2(OH)$ → HCO.CH_2.CH_3, eine Umlagerung, welche vollkommen der von Fittig beschriebenen entspricht. *Hr.*

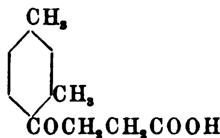
F. Muhr. Ueber eine Gesetzmäfsigkeit bei der Spaltung aromatischer Ketonsäuren[1]). — Verfasser hat die von V. Meyer bei dem Versuch, s-β-Trimethylbenzoylpropionsäure mit JH zu Mesitylbuttersäure zu reduciren, beobachtete Spaltung in Mesitylen- und Bernsteinsäure bei analogen Ketonsäuren studirt; von den untersuchten Benzoylpropionsäuren waren aufser dieser einfachsten die des m- und p-Xylols und des Pseudocumols bekannt, die übrigen erhielt Verfasser durch Einwirkung von Kohlenwasserstoff und Succinanhydrid in Schwefelkohlenstofflösung bei Gegenwart von Aluminiumchlorid. Die vergleichende Spaltung wurde mit Salzsäure bei 150° und fünfstündigem Erhitzen durchgeführt. — Benzoylpropionsäure, $C_6H_5CO.CH_2CH_2COOH$, spaltete sich selbst nach neunstündigem Erhitzen auf 200° nicht, ebenso wenig p-Methylbenzoylpropionsäure (aus Toluol weifse Nadeln, Schmelzp. 117°). 2 g m-Dimethylketonsäure (Nadeln vom Schmelzp. 106°) und 10 ccm HCl spalteten sich quantitativ: gefunden 1,01 g Xylol, berechnet 1,01 g. Die entsprechende o-Verbindung krystallisirt in feinen seideglänzenden Nadeln, die bei 105° schmelzen. Spaltung bei gleichem Verhältnifs (2 g Ketonsäure + 10 ccm HCl) ergab 0,075 g Xylol statt 1,01 g. p-Dimethylketonsäure schmilzt entgegen der Angabe von Claus nicht bei 84, sondern bei 62°. Spaltung: 0,87 g Xylol statt 1,01 g. 2 g der s-Trimethylketonsäure und 10 ccm HCl gaben 0,86 g Mesitylen, berechnet 1,08. Die as-Trimethylketonsäure gab 0,68 g Pseudocumol, berechnet 1,08 g. Tetramethylketonsäure aus Durol bildet weifse, bei 117° schmelzende Blättchen. 0,6 g und 3 ccm HCl gaben 0,26 g Durol, berechnet 0,33 g. Von der Pentamethylketonsäure, sehr feine Blättchen vom Schmelzp. 104°, gab 0,1 g und 0,5 ccm HCl 0,04 g Pentamethylbenzol anstatt 0,06 g. Die Aethylbenzoylpropionsäure, Schmelzp. 90°, spaltet sich so gut wie nicht; ihre o-Methylverbindung vom Schmelzp. 78° gab ebenfalls nur unbestimmbare Mengen. Ebenso verhielt sich Isopropylbenzoylpropionsäure, aus Cumol mit dem Schmelzp. 72° erhalten; dagegen spaltet sich die p-Methylisopropylbenzoylpropionsäure (weifse, bei 70° schmelzende Blättchen); 0,7 g und 3,5 ccm HCl gaben nach neunstündigem Erhitzen bei 200° 0,25 g Cymol anstatt der berechneten 0,40 g. Ein Vergleich der

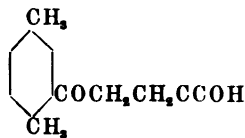
[1]) Ber. 28, 3215—3218.

Versuche ergiebt, dafs die Stellung der carboxylirten Seitenkette neben einem oder zwischen zwei Alkylresten die Spaltung begünstigt:



Spaltet sich nicht





Spalten sich nahezu quantitativ.

Mr.

Farbwerke vorm. Meister, Lucius u. Brüning in Höchst am Main. Verfahren zur Darstellung von p-Acetalkylamidophenylkohlensäureestern [1]). — Man setzt nach dem Verfahren des Hauptpatentes [2]) Acetyläthyl-p-amidophenol mit Chlorkohlensäuremethylester und Acetylmethyl-p-amidophenol mit Chlorkohlensäureäthyl- und -methylester um. So wurden erhalten: *p-Acetyläthyl-p-amidophenylkohlensäuremethylester* (Schmelzp. 83 bis 84°), *p-Acetylmethylamidophenylkohlensäureäthylester* (Schmelzp. 103 bis 104°) und *p-Acetylmethylamidophenylkohlensäuremethylester* (Schmelzp. 145 bis 146°). Diese Ester sollen als Medicamente verwendet werden. *Sd.*

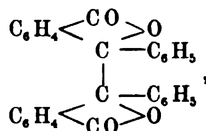
L. Roussét. Einwirkung von Chloroxalsäureester auf Naphtalin in Gegenwart von Chloraluminium [3]). — Durch Eintropfen von Chloroxalsäureester in eine Lösung von Naphtalin in Schwefelkohlenstoff, welche Chloraluminium suspendirt enthält, entsteht ein Gemisch von zwei isomeren *Naphtylglyoxylsäureestern* (Ausbeute 50 Proc. der berechneten). Man trennt dieselben durch Züsatz eines gleichen Gewichtes Pikrinsäure zur methylalkoholischen Lösung des unter 10 mm Druck (bei 200 bis 210°) destillirten Gemenges. Hierdurch werden bei 77° schmelzende schöne Nadeln eines *Pikrats* abgeschieden, aus dem mit Soda einer der isomeren Ester als dickliche Flüssigkeit von der Dichte $D^0 = 1{,}19$ und dem Siedep. 213 bis 215° (23 ccm) erhalten wird. Bei der Verseifung liefert er die von Claus und Feist [4]) durch Oxydation von α-Methylnaphtylketon erhaltene *α-Naphtylglyoxylsäure*, $C_{10}H_7$ –CO–COOH. Der Schmelzpunkt wurde jedoch bei 107 bis 108° gefunden [5]). Das *Oxim* dieser Säure schmilzt bei 193 bis 195°

---

[1]) Ber. 29, Ref. 1194; D. R.-P. Nr. 89595. — [2]) Ber. 28, Ref. 366; D. R.-P. Nr. 79098. — [3]) Compt. rend. 123, 60—62. — [4]) JB. f. 1886, S. 1650. — [5]) Böfsneck, der die Säure schon früher aus α-Naphtoylcyanid dargestellt hat, giebt den Schmelzp. 113,5° an (JB. f. 1883, S. 1217).

unter Zersetzung und zersetzt sich beim Destilliren im Vacuum nach der Gleichung $C_{10}H_7$–C(NOH)–COOH = $C_{10}H_7CN + CO_2 + H_2O$. Das so entstehende Nitril ist das der α-Naphtoësäure. Die Mutterlauge des Pikrats enthält einen isomeren, bei 212 bis 215° (20 mm) siedenden *β-Naphtylglyoxylsäureester* vom spec. Gew. $D^0 = 1,18$, welcher beim Verseifen eine noch nicht rein erhaltene Säure liefert. Beide Säuren geben, mit Anilin erhitzt, Phenylimide, welche beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure die bereits bekannten Naphtoëaldehyde geben. *S.*

F. Ullmann. Ueber Reduction der o-Benzoylbenzoësäure[1]. — Beim Erhitzen von Benzoylbenzoësäure mit Jodwasserstoff (Siedep. 127°) und rothem Phosphor auf 160 bis 180° trat Verkohlung ein. Wurde auf 127° erhitzt, so fand sich neben unveränderter Säure Anthracen vor. Bei 100° ist die Einwirkung unbedeutend. Als 5 g Säure mit 6 ccm Jodwasserstoff und 0,9 g gelbem Phosphor am Rückflufskühler im Kohlensäurestrom 4 bis 5 Stunden erhitzt wurden, wurde neben 50 Proc. unangegriffener Säure das Dilacton der Dioxytetraphenyläthandicarbonsäure,



vorgefunden. Wurde dies Durchleiten der Kohlensäure weggelassen, sonst aber ebenso verfahren, so fand sich das Dilacton nur spurenweise, hingegen waren Anthracen und Anthrachinon entstanden. Bei Anwendung von 10 ccm Jodwasserstoff entstand ein Gemenge von o-Benzoylbenzoësäure und o-Benzylbenzoësäure neben 2 g Dilacton und etwas Anthracen. Mit 12 ccm Jodwasserstoff entstand aufserdem Anthracendihydrin (Schmelzp. 108°). Wurde der Jodwasserstoff verdünnt (6 ccm HJ, 3 ccm H_2O), so bildete sich kein Anthracen, sondern 2,2 g Gemenge von Benzoyl- und Benzylbenzoësäure und 2,5 g Dilacton. Bei einem Ueberschufs der verdünnten Säure entstand wieder etwas Anthracen. Das Dilacton der Dioxytetraphenyläthandicarbonsäure, $C_{28}H_{18}O_4$, schmilzt bei 265°, krystallisirt in kleinen, weifsen Tafeln, ist in der Kälte in den meisten Lösungsmitteln unlöslich, löst sich aber in der Wärme reichlich in Eisessig, Anilin und Toluol. Es ist in Sodalösung und verdünntem Alkali unlöslich, löst sich aber leicht in alkoholischer Kalilauge beim Erwärmen. Aus dieser Lösung fällt Salzsäure ein Gemenge von o-Benzoyl-

[1]) Ann. Chem. **291**, 17—25.

benzoësäure und Benzhydrylbenzoësäurelacton, $C_6H_4<\begin{matrix}CH-C_6H_5\\CO\end{matrix}>O$.

Das Dilacton giebt weder ein Oxim, noch ein Hydrazon. Jodwasserstoff und Phosphor, sowie Zink und Essigsäure sind ohne Einwirkung. Mit Zinkstaub und Kalilauge entsteht Benzhydrylbenzoësäurelacton. Um aus o-Benzoylbenzoësäure o-Benzylbenzoësäure zu erhalten, wird folgendes Verfahren empfohlen. Die Säure wird mit einer Mischung von Eisessig und Wasser (4 : 1) und Zinkstreifen gekocht. Hierbei geht sie in Benzhydrylbenzoësäurelacton über. Wird letzteres (5 g) mit $6^1/_2$ ccm Jodwasserstoffsäure (Siedep. 127°), 0,5 g gelbem Phosphor und 2 ccm Wasser 6 Stunden unter Rückfluſs im Kohlensäurestrom gekocht, so wird es zu o-Benzylbenzoësäure, $C_6H_4<\begin{matrix}COOH\ [1]\\CH_2C_6H_5\ [2]\end{matrix}$, reducirt. Das Amid der Benzylbenzoësäure, $C_6H_4<\begin{matrix}CONH_2\\CH_2.C_6H_5\end{matrix}$ [1]), wurde aus der Säure dargestellt, indem sie erst durch Phosphorchlorid in das Chlorid übergeführt wurde, das, in Benzollösung mit Ammoniakgas behandelt, das bei 164° schmelzende Amid lieferte. Versuche, daraus mittelst der Hofmann'schen Reaction o-Amidodiphenylmethan, $C_6H_4<\begin{matrix}NH_2\ [1]\\CH_2.C_6H_5\end{matrix}$, zu erhalten, gaben kein günstiges Resultat. *Y.*

Guyot. *p-Toluyl-o-benzoësäure* [2]). — Auf der Thatsache fuſsend, daſs das Chlorid der p-Toluyl-o-benzoësäure bei der Condensation mit Toluol in Gegenwart von Aluminiumchlorid Ditolylphtalid in guter Ausbeute liefert, sieht Guyot die *p-Toluyl-o-benzoësäure* als ein Säurelacton von der Formel $C_6H_4[-CO,-C(-OH,-C_7H_7,-O)]$ an. Bei der Condensation der Chloride der Benzoyl- und Toluyl-o-benzoësäure mit Toluol oder Benzol in Gegenwart von Aluminiumchlorid erhielt Guyot dasselbe *Tolylphenylphtalid*, welches bei der Verseifung und Reduction die bei 172° schmelzende, und auch bei der Condensation von Toluol mit Monophenylphtalid sich bildende *p-Tolyldiphenylmethan-o-carbonsäure* lieferte. Das dem Tolylphenylphtalid correspondirende *Oxanthranol* ist ein gut krystallisirender, bei 212° schmelzender Körper, dessen Lösung in Schwefelsäure die für diese Gruppe charakteristische rothviolette Färbung zeigt. *Wt.*

---

[1]) H. Cassirer, Ber. 25, 3022. — [2]) Bull. soc. chim. [3] 15, 8—9 und 133.

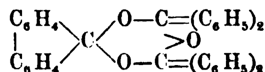
Säuren mit 4 At. Sauerstoff.

H. Klinger und C. Lonnes. Ueber die Einwirkung von Schwefelsäure auf Benzilsäure[1]. — Die Verfasser erhielten beim Eintragen von Benzilsäure oder besser noch ihres Kaliumsalzes in concentrirte Schwefelsäure bei einer 0° nicht viel übersteigenden Temperatur im Wesentlichen vier Körper, nämlich: 1. eine Säure von der Formel $C_{40}H_{30}O_4$; 2. Diphenyldiphenylenbernsteinsäureanhydrid; 3. eine amorphe Säure von der Formel $C_{27}H_{20}O_3$ und 4. eine noch nicht näher untersuchte Sulfosäure. Die Trennung der vier Körper erfolgte in folgender Weise: Die rothe Lösung der Benzilsäure in der concentrirten Schwefelsäure wird durch Zusatz von Eis allmählich verdünnt und das sich dabei in Gestalt eines violettgrauen Niederschlages ausscheidende Gemenge der vier Körper abfiltrirt und mit Wasser ausgewaschen, wobei die Sulfosäure zum gröfsten Theil in Lösung geht. Der gewaschene und getrocknete Niederschlag wird in Benzol gelöst und die Benzollösung mit Wasser geschüttelt, um den Rest der Sulfosäure zu entfernen. Nach kurzer Zeit scheidet sich dann aus der Benzollösung die Säure $C_{40}H_{30}O_4$ in feinen, weifsen Blättchen ab. Noch schneller gelingt die Trennung durch Schütteln der Benzollösung mit sehr verdünnter, wässeriger Kalilauge, worin sich der Rest der Sulfosäure und die Säure $C_{27}H_{20}O_3$ lösen. Aus der alkalischen Lösung fällt beim Ansäuern die Säure $C_{27}H_{20}O_3$ aus. In der Benzollösung scheidet sich das Kaliumsalz der Säure $C_{40}H_{30}O_4$ in feinen, weifsen Nadeln aus und nach dem Abfiltriren desselben hinterläfst die Benzollösung beim Abdestilliren das Diphenyldiphenylenbernsteinsäureanhydrid, welches durch Alkohol oder Aceton von harzigen Beimengungen leicht zu trennen ist. Die *Säure* $C_{40}H_{30}O_4$ krystallisirt aus Aceton in klaren, jedoch bald trübe werdenden Krystallwürfeln und aus Benzol mit Hülfe von Alkohol in feinen, weifsen Blättchen und schmilzt unscharf unter Zersetzung bei 208 bis 210°. Ihr in Wasser fast unlösliches *Kaliumsalz*, $C_{40}H_{29}KO_4 . H_2O$, ihr *Silbersalz*, $C_{40}H_{29}AgO_4$, und der bei 208 bis 209° schmelzende *Methyläther* sind näher untersucht. Da die Säure bei der Reduction mit rauchender Jodwasserstoffsäure Diphenylenessigsäure und Diphenylmethan giebt, wobei ein Theil der Diphenylenessigsäure sich in Kohlensäure und Fluoren spaltet, so scheint sie nach der Formel:

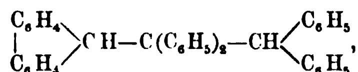
$$\begin{array}{l} C_6H_4 \diagdown \qquad \diagup COOH \\ \vert \qquad\qquad C \\ C_6H_4 \diagup \qquad \diagdown (C_{26}H_{21}O_2) \end{array}$$

[1] Ber. 26, 734—741.

constituirt zu sein. Der bei der Oxydation der Säure $C_{40}H_{30}O_4$ in Eisessiglösung mit Chromsäure neben Benzophenon und Fluorenketon entstehende Körper $C_{39}H_{28}O_3$ wird von den Verfassern als *Tetraphenyldiphenylentrioxymethylen*:

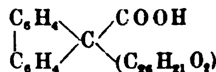


aufgefaſst. Dasselbe krystallisirt aus Eisessig, Alkohol, Benzol u. a. in prachtvollen, goldglänzenden, bei 205 bis 206° schmelzenden Blättchen, und löst sich, ebenso wie die Säure $C_{40}H_{30}O_4$, mit intensiv rother Farbe in concentrirter Schwefelsäure. Anilin, alkoholisches Ammoniak, Aetzkali, Natriumdisulfit, Acetylchlorid, Phenylhydrazin in essigsaurer Lösung wirken auf dasselbe nicht ein. Durch rauchende Jodwasserstoffsäure wird es bei 160 bis 170° glatt in Fluoren und Diphenylmethan gespalten. Dagegen entsteht beim Kochen desselben in Eisessiglösung mit Jodwasserstoffsäure *Tetraphenyldiphenylenpropylenoxyd*, $C_{39}H_{28}O$, welches bei 202 bis 203° schmilzt, schwerer löslich wie das Trimethylenoxyd, aber wie dieses intensiv gelb gefärbt ist. Aus Essigäther krystallisirt es in schönen, flächenreichen Prismen, in concentrirter Schwefelsäure löst es sich ohne Farbenänderung. Gegen Anilin, alkoholisches Ammoniak, Aetzkali, Acetylchlorid, Essigsäureanhydrid, essigsaures Phenylhydrazin ist es ebenso beständig wie das Trimethylenoxyd, in welches es durch Oxydation in Eisessiglösung mit Chromsäure zurück verwandelt wird. Bei durchgreifender Reduction mit Jodwasserstoffsäure wird es unter Bildung von Fluoren und Diphenylmethan gespalten; wird es dagegen in Eisessiglösung mit Jodwasserstoffsäure nur auf 110 bis 120° erhitzt, so erhält man einen Kohlenwasserstoff, $C_{39}H_{30}$, welchen die Verfasser als *Tetraphenyldiphenylenpropan*:



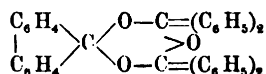
auffassen. Dasselbe krystallisirt aus Eisessig in langen, weiſsen, bei 205° schmelzenden, in Alkohol und Eisessig sehr schwer, in Benzol leicht löslichen Nadeln; es entsteht auch neben zwei Verbindungen von der Formel $C_{39}H_{30}O$, von denen die eine bei 186°, die andere, besonders gut krystallisirende und schwerer lösliche bei 223° schmilzt, beim Eintragen von Zinkstaub in die heiſse Eisessiglösung des Tetraphenyldiphenylenpropylenoxds. Endlich ist noch zu erwähnen, daſs das oben beschriebene Kaliumsalz der Säure $C_{40}H_{30}O_4$, $C_{40}H_{19}O_4K \cdot H_2O$, beim Erhitzen mit einem in-

Säuren mit 4 At. Sauerstoff.

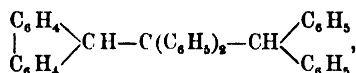
H. Klinger und C. Lonnes. Ueber die Einwirkung von Schwefelsäure auf Benzilsäure[1]). — Die Verfasser erhielten beim Eintragen von Benzilsäure oder besser noch ihres Kaliumsalzes in concentrirte Schwefelsäure bei einer 0° nicht viel übersteigenden Temperatur im Wesentlichen vier Körper, nämlich: 1. eine Säure von der Formel $C_{40}H_{30}O_4$; 2. Diphenyldiphenylenbernsteinsäureanhydrid; 3. eine amorphe Säure von der Formel $C_{27}H_{20}O_3$ und 4. eine noch nicht näher untersuchte Sulfosäure. Die Trennung der vier Körper erfolgte in folgender Weise: Die rothe Lösung der Benzilsäure in der concentrirten Schwefelsäure wird durch Zusatz von Eis allmählich verdünnt und das sich dabei in Gestalt eines violettgrauen Niederschlages ausscheidende Gemenge der vier Körper abfiltrirt und mit Wasser ausgewaschen, wobei die Sulfosäure zum gröfsten Theil in Lösung geht. Der gewaschene und getrocknete Niederschlag wird in Benzol gelöst und die Benzollösung mit Wasser geschüttelt, um den Rest der Sulfosäure zu entfernen. Nach kurzer Zeit scheidet sich dann aus der Benzollösung die Säure $C_{40}H_{30}O_4$ in feinen, weifsen Blättchen ab. Noch schneller gelingt die Trennung durch Schütteln der Benzollösung mit sehr verdünnter, wässeriger Kalilauge, worin sich der Rest der Sulfosäure und die Säure $C_{27}H_{20}O_3$ lösen. Aus der alkalischen Lösung fällt beim Ansäuern die Säure $C_{27}H_{20}O_3$ aus. In der Benzollösung scheidet sich das Kaliumsalz der Säure $C_{40}H_{30}O_4$ in feinen, weifsen Nadeln aus und nach dem Abfiltriren desselben hinterläfst die Benzollösung beim Abdestilliren das Diphenyldiphenylenbernsteinsäureanhydrid, welches durch Alkohol oder Aceton von harzigen Beimengungen leicht zu trennen ist. Die *Säure* $C_{40}H_{30}O_4$ krystallisirt aus Aceton in klaren, jedoch bald trübe werdenden Krystallwürfeln und aus Benzol mit Hülfe von Alkohol in feinen, weifsen Blättchen und schmilzt unscharf unter Zersetzung bei 208 bis 210°. Ihr in Wasser fast unlösliches *Kaliumsalz*, $C_{40}H_{29}KO_4 . H_2O$, ihr *Silbersalz*, $C_{40}H_{29}AgO_4$, und der bei 208 bis 209° schmelzende *Methyläther* sind näher untersucht. Da die Säure bei der Reduction mit rauchender Jodwasserstoffsäure Diphenylenessigsäure und Diphenylmethan giebt, wobei ein Theil der Diphenylenessigsäure sich in Kohlensäure und Fluoren spaltet, so scheint sie nach der Formel: 

[1]) Ber. 26, 734—741.

constituirt zu sein. Der bei der Oxydation der Säure $C_{40}H_{30}O_4$ in Eisessiglösung mit Chromsäure neben Benzophenon und Fluorenketon entstehende Körper $C_{39}H_{28}O_3$ wird von den Verfassern als *Tetraphenyldiphenylentrioxymethylen*:



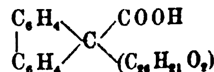
aufgefafst. Dasselbe krystallisirt aus Eisessig, Alkohol, Benzol u. a. in prachtvollen, goldglänzenden, bei 205 bis 206° schmelzenden Blättchen, und löst sich, ebenso wie die Säure $C_{40}H_{30}O_4$, mit intensiv rother Farbe in concentrirter Schwefelsäure. Anilin, alkoholisches Ammoniak, Aetzkali, Natriumdisulfit, Acetylchlorid, Phenylhydrazin in essigsaurer Lösung wirken auf dasselbe nicht ein. Durch rauchende Jodwasserstoffsäure wird es bei 160 bis 170° glatt in Fluoren und Diphenylmethan gespalten. Dagegen entsteht beim Kochen desselben in Eisessiglösung mit Jodwasserstoffsäure *Tetraphenyldiphenylenpropylenoxyd*, $C_{39}H_{28}O$, welches bei 202 bis 203° schmilzt, schwerer löslich wie das Trimethylenoxyd, aber wie dieses intensiv gelb gefärbt ist. Aus Essigäther krystallisirt es in schönen, flächenreichen Prismen, in concentrirter Schwefelsäure löst es sich ohne Farbenänderung. Gegen Anilin, alkoholisches Ammoniak, Aetzkali, Acetylchlorid, Essigsäureanhydrid, essigsaures Phenylhydrazin ist es ebenso beständig wie das Trimethylenoxyd, in welches es durch Oxydation in Eisessiglösung mit Chromsäure zurück verwandelt wird. Bei durchgreifender Reduction mit Jodwasserstoffsäure wird es unter Bildung von Fluoren und Diphenylmethan gespalten; wird es dagegen in Eisessiglösung mit Jodwasserstoffsäure nur auf 110 bis 120° erhitzt, so erhält man einen Kohlenwasserstoff, $C_{39}H_{30}$, welchen die Verfasser als *Tetraphenyldiphenylenpropan*:



auffassen. Dasselbe krystallisirt aus Eisessig in langen, weifsen, bei 205° schmelzenden, in Alkohol und Eisessig sehr schwer, in Benzol leicht löslichen Nadeln; es entsteht auch neben zwei Verbindungen von der Formel $C_{39}H_{30}O$, von denen die eine bei 186°, die andere, besonders gut krystallisirende und schwerer lösliche bei 223° schmilzt, beim Eintragen von Zinkstaub in die heifse Eisessiglösung des Tetraphenyldiphenylenpropylenoxds. Endlich ist noch zu erwähnen, dafs das oben beschriebene Kaliumsalz der Säure $C_{40}H_{30}O_4$, $C_{40}H_{19}O_4K.H_2O$, beim Erhitzen mit einem in-

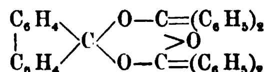
Säuren mit 4 At. Sauerstoff.

H. Klinger und C. Lonnes. Ueber die Einwirkung von Schwefelsäure auf Benzilsäure[1]). — Die Verfasser erhielten beim Eintragen von Benzilsäure oder besser noch ihres Kaliumsalzes in concentrirte Schwefelsäure bei einer 0° nicht viel übersteigenden Temperatur im Wesentlichen vier Körper, nämlich: 1. eine Säure von der Formel $C_{40}H_{30}O_4$; 2. Diphenyldiphenylenbernsteinsäureanhydrid; 3. eine amorphe Säure von der Formel $C_{27}H_{20}O_3$ und 4. eine noch nicht näher untersuchte Sulfosäure. Die Trennung der vier Körper erfolgte in folgender Weise: Die rothe Lösung der Benzilsäure in der concentrirten Schwefelsäure wird durch Zusatz von Eis allmählich verdünnt und das sich dabei in Gestalt eines violettgrauen Niederschlages ausscheidende Gemenge der vier Körper abfiltrirt und mit Wasser ausgewaschen, wobei die Sulfosäure zum gröfsten Theil in Lösung geht. Der gewaschene und getrocknete Niederschlag wird in Benzol gelöst und die Benzollösung mit Wasser geschüttelt, um den Rest der Sulfosäure zu entfernen. Nach kurzer Zeit scheidet sich dann aus der Benzollösung die Säure $C_{40}H_{30}O_4$ in feinen, weifsen Blättchen ab. Noch schneller gelingt die Trennung durch Schütteln der Benzollösung mit sehr verdünnter, wässeriger Kalilauge, worin sich der Rest der Sulfosäure und die Säure $C_{27}H_{20}O_3$ lösen. Aus der alkalischen Lösung fällt beim Ansäuern die Säure $C_{27}H_{20}O_3$ aus. In der Benzollösung scheidet sich das Kaliumsalz der Säure $C_{40}H_{30}O_4$ in feinen, weifsen Nadeln aus und nach dem Abfiltriren desselben hinterläfst die Benzollösung beim Abdestilliren das Diphenyldiphenylenbernsteinsäureanhydrid, welches durch Alkohol oder Aceton von harzigen Beimengungen leicht zu trennen ist. Die *Säure* $C_{40}H_{30}O_4$ krystallisirt aus Aceton in klaren, jedoch bald trübe werdenden Krystallwürfeln und aus Benzol mit Hülfe von Alkohol in feinen, weifsen Blättchen und schmilzt unscharf unter Zersetzung bei 208 bis 210°. Ihr in Wasser fast unlösliches *Kaliumsalz*, $C_{40}H_{29}KO_4 . H_2O$, ihr *Silbersalz*, $C_{40}H_{29}AgO_4$, und der bei 208 bis 209° schmelzende *Methyläther* sind näher untersucht. Da die Säure bei der Reduction mit rauchender Jodwasserstoffsäure Diphenylenessigsäure und Diphenylmethan giebt, wobei ein Theil der Diphenylenessigsäure sich in Kohlensäure und Fluoren spaltet, so scheint sie nach der Formel:

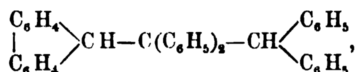


[1]) Ber. 26, 734—741.

constituirt zu sein. Der bei der Oxydation der Säure $C_{40}H_{30}O_4$ in Eisessiglösung mit Chromsäure neben Benzophenon und Fluorenketon entstehende Körper $C_{39}H_{28}O_3$ wird von den Verfassern als *Tetraphenyldiphenylentrioxymethylen*:

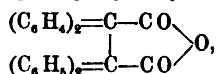


aufgefafst. Dasselbe krystallisirt aus Eisessig, Alkohol, Benzol u. a. in prachtvollen, goldglänzenden, bei 205 bis 206° schmelzenden Blättchen, und löst sich, ebenso wie die Säure $C_{40}H_{30}O_4$, mit intensiv rother Farbe in concentrirter Schwefelsäure. Anilin, alkoholisches Ammoniak, Aetzkali, Natriumdisulfit, Acetylchlorid, Phenylhydrazin in essigsaurer Lösung wirken auf dasselbe nicht ein. Durch rauchende Jodwasserstoffsäure wird es bei 160 bis 170° glatt in Fluoren und Diphenylmethan gespalten. Dagegen entsteht beim Kochen desselben in Eisessiglösung mit Jodwasserstoffsäure *Tetraphenyldiphenylenpropylenoxyd*, $C_{39}H_{28}O$, welches bei 202 bis 203° schmilzt, schwerer löslich wie das Trimethylenoxyd, aber wie dieses intensiv gelb gefärbt ist. Aus Essigäther krystallisirt es in schönen, flächenreichen Prismen, in concentrirter Schwefelsäure löst es sich ohne Farbenänderung. Gegen Anilin, alkoholisches Ammoniak, Aetzkali, Acetylchlorid, Essigsäureanhydrid, essigsaures Phenylhydrazin ist es ebenso beständig wie das Trimethylenoxyd, in welches es durch Oxydation in Eisessiglösung mit Chromsäure zurück verwandelt wird. Bei durchgreifender Reduction mit Jodwasserstoffsäure wird es unter Bildung von Fluoren und Diphenylmethan gespalten; wird es dagegen in Eisessiglösung mit Jodwasserstoffsäure nur auf 110 bis 120° erhitzt, so erhält man einen Kohlenwasserstoff, $C_{39}H_{30}$, welchen die Verfasser als *Tetraphenyldiphenylenpropan*:

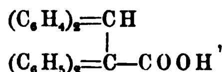


auffassen. Dasselbe krystallisirt aus Eisessig in langen, weifsen, bei 205° schmelzenden, in Alkohol und Eisessig sehr schwer, in Benzol leicht löslichen Nadeln; es entsteht auch neben zwei Verbindungen von der Formel $C_{39}H_{30}O$, von denen die eine bei 186°, die andere, besonders gut krystallisirende und schwerer lösliche bei 223° schmilzt, beim Eintragen von Zinkstaub in die heifse Eisessiglösung des Tetraphenyldiphenylenpropylenoxds. Endlich ist noch zu erwähnen, dafs das oben beschriebene Kaliumsalz der Säure $C_{40}H_{30}O_4$, $C_{40}H_{19}O_4K . H_2O$, beim Erhitzen mit einem in-

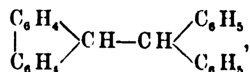
differenten Lösungsmittel (Methylalkohol, Aethylalkohol, Benzol) auf 120 bis 150° in kohlensaures Kalium und einen gut krystallisirenden Körper, $C_{39}H_{3}O_{2}$, zerfällt, welcher bei 220° schmilzt, in den gewöhnlichen Lösungsmitteln schwer löslich ist, mit concentrirter Schwefelsäure eine intensiv rothe Färbung giebt, bei starker Reduction unter Bildung von Fluoren und Diphenylmethan gespalten wird, bei gelinder Reduction Tetraphenyldiphenylenpropan liefert und durch Oxydation in das Trimethylenoxyd übergeführt wird. — Das *Diphenyldiphenylenbernsteinsäureanhydrid:*



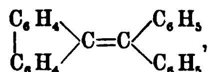
krystallisirt besonders gut aus Aceton, es schmilzt bei 256° und löst sich, anscheinend ohne verändert zu werden, in concentrirter Schwefelsäure. In methylalkoholischem Kali löst es sich beim Erwärmen, und aus dieser Lösung scheidet sich nach dem Entfernen des Methylalkohols und Verdünnen mit Wasser auf Zusatz von Mineralsäuren Diphenyldiphenylenbernsteinsäure aus. Gegen rauchende Salzsäure und auch gegen verdünnte Schwefelsäure erwies sich das Diphenyldiphenylenbernsteinsäureanhydrid, selbst bei 180 bis 190°, beständig, dagegen wird es durch rauchende Jodwasserstoffsäure bei 160° in ein Gemenge von Diphenylenessigsäure und Diphenylessigsäure gespalten, worin ein geringer Theil der Säuren in Kohlensäure und Diphenylmethan bezw. Fluoren zerfällt. Bei der Verseifung mit äthylalkoholischem Kali wird das Diphenyldiphenylenbernsteinsäureanhydrid in *Diphenyldiphenylenpropionsäure:*



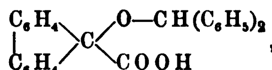
übergeführt, welche aus verdünntem Alkohol in schillernden, weifsen Blättchen oder kleinen Nadeln, aus Benzol in grofsen, klaren Tafeln krystallisirt und unter Zersetzung bei 239° schmilzt. Ihr Kaliumsalz ist in alkalischem Wasser schwer löslich, ihr Silbersalz, $C_{27}H_{19}AgO_{2}$, ist ein weifser, amorpher Niederschlag. Durch Jodwasserstoff wird die Diphenyldiphenylenproprionsäure zu *Diphenyldiphenylenäthan* (neben Fluoren und Diphenylmethan) reducirt, durch Kaliumpermanganat in schwach alkalischer, wässeriger Lösung wird sie zu *Diphenyldiphenylenäthylen* (neben Benzophenon und Fluorenketon) oxydirt. Das *Diphenyldiphenylenäthan:*



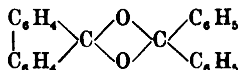
krystallisirt aus Eisessig in weifsen, bei 217° schmelzenden Nadeln; das *Diphenyldiphenylenäthylen:*



bildet, aus Benzol krystallisirt, sehr lange, breite, fast farblose, bei 225 bis 226° schmelzende Nadeln; es erwies sich als völlig identisch mit der von V. Kaufmann[1]) aus Benzophenonchlorid und Fluoren erhaltenen Verbindung. Die Lösungen des Diphenyldiphenylenäthylens besitzen eine intensiv citronengelbe Farbe, während die Krystalle farblos oder nur in dickeren Schichten gelblich gefärbt sind. — Die amorphe Säure $C_{27}H_{20}O_3$ endlich hat, da sie durch Jodwasserstoff zu Diphenylmethan und Diphenylenessigsäure gespalten sind, wahrscheinlich die Constitutionsformel:



und ist dadurch ausgezeichnet, dafs sie in alkalischer Lösung an der Luft ziemlich schnell zu einem *Körper* $C_{26}H_{18}O_2$ oxydirt wird, welcher sich aus heifsem Eisessig oder Alkohol auf Zusatz von Wasser in goldglänzenden, wetzsteinförmigen, bei 175° schmelzenden Blättchen abscheidet, sich gegen Anilin, Acetylchlorid, alkoholisches Ammoniak, Natronlauge, Natriumdisulfit, essigsaures Phenylhydrazin indifferent verhält, durch Jodwasserstoff bei 160° in Fluoren und Diphenylmethan gespalten wird, sich mit concentrirter Schwefelsäure blutroth färbt und wahrscheinlich als ein Doppeläther von der Constitution

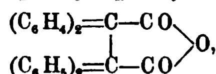


aufzufassen ist. Bei gelinder Reduction mit Jodwasserstoff in Eisessiglösung verliert der Körper $C_{26}H_{18}O_2$ nur einen Theil seines Sauerstoffs, indem eine Verbindung $C_{26}H_{18}O$ erhalten wird, die aus Eisessig in intensiv gelben, bei 157° schmelzenden Nadeln krystallisirt und bei gelinder Reduction einen bei 149 bis 150° schmelzenden Kohlenwasserstoff von der Zusammensetzung $(C_{13}H_{10})_2$ liefert, welcher möglicher Weise das bis jetzt nicht bekannte *unsymmetrische Diphenyldiphenylenäthan* sein könnte. *Wt.*

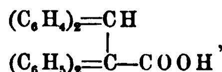
M. T. Klobb. Ueber Diphenacylcyanessigsäure[2]). — Die Einwirkung von Alkali auf Diphenacylcyanessigester ist verschieden,

[1]) Chemikerzeit. 19, 1033; vgl. auch Ber. 29, 73. — [2]) Bull. soc. chim. 15, 1008.

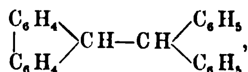
differenten Lösungsmittel (Methylalkohol, Aethylalkohol, Benzol) auf 120 bis 150° in kohlensaures Kalium und einen gut krystallisirenden Körper, $C_{39}H_3O_2$, zerfällt, welcher bei 220° schmilzt, in den gewöhnlichen Lösungsmitteln schwer löslich ist, mit concentrirter Schwefelsäure eine intensiv rothe Färbung giebt, bei starker Reduction unter Bildung von Fluoren und Diphenylmethan gespalten wird, bei gelinder Reduction Tetraphenyldiphenylenpropan liefert und durch Oxydation in das Trimethylenoxyd übergeführt wird. — Das *Diphenyldiphenylenbernsteinsäureanhydrid:*



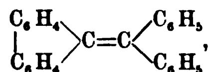
krystallisirt besonders gut aus Aceton, es schmilzt bei 256° und löst sich, anscheinend ohne verändert zu werden, in concentrirter Schwefelsäure. In methylalkoholischem Kali löst es sich beim Erwärmen, und aus dieser Lösung scheidet sich nach dem Entfernen des Methylalkohols und Verdünnen mit Wasser auf Zusatz von Mineralsäuren Diphenyldiphenylenbernsteinsäure aus. Gegen rauchende Salzsäure und auch gegen verdünnte Schwefelsäure erwies sich das Diphenyldiphenylenbernsteinsäureanhydrid, selbst bei 180 bis 190°, beständig, dagegen wird es durch rauchende Jodwasserstoffsäure bei 160° in ein Gemenge von Diphenylenessigsäure und Diphenylessigsäure gespalten, worin ein geringer Theil der Säuren in Kohlensäure und Diphenylmethan bezw. Fluoren zerfällt. Bei der Verseifung mit äthylalkoholischem Kali wird das Diphenyldiphenylenbernsteinsäureanhydrid in *Diphenyldiphenylenpropionsäure:*



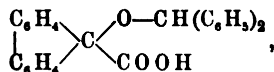
übergeführt, welche aus verdünntem Alkohol in schillernden, weifsen Blättchen oder kleinen Nadeln, aus Benzol in grofsen, klaren Tafeln krystallisirt und unter Zersetzung bei 239° schmilzt. Ihr Kaliumsalz ist in alkalischem Wasser schwer löslich, ihr Silbersalz, $C_{27}H_{19}AgO_2$, ist ein weifser, amorpher Niederschlag. Durch Jodwasserstoff wird die Diphenyldiphenylenproprionsäure zu *Diphenyldiphenylenäthan* (neben Fluoren und Diphenylmethan) reducirt, durch Kaliumpermanganat in schwach alkalischer, wässeriger Lösung wird sie zu *Diphenyldiphenylenäthylen* (neben Benzophenon und Fluorenketon) oxydirt. Das *Diphenyldiphenylenäthan:*



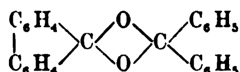
krystallisirt aus Eisessig in weifsen, bei 217° schmelzenden Nadeln; das *Diphenyldiphenylenäthylen:*



bildet, aus Benzol krystallisirt, sehr lange, breite, fast farblose, bei 225 bis 226° schmelzende Nadeln; es erwies sich als völlig identisch mit der von V. Kaufmann [1]) aus Benzophenonchlorid und Fluoren erhaltenen Verbindung. Die Lösungen des Diphenyldiphenylenäthylens besitzen eine intensiv citronengelbe Farbe, während die Krystalle farblos oder nur in dickeren Schichten gelblich gefärbt sind. — Die amorphe Säure $C_{27}H_{20}O_3$ endlich hat, da sie durch Jodwasserstoff zu Diphenylmethan und Diphenylenessigsäure gespalten sind, wahrscheinlich die Constitutionsformel:



und ist dadurch ausgezeichnet, dafs sie in alkalischer Lösung an der Luft ziemlich schnell zu einem *Körper* $C_{26}H_{18}O_2$ oxydirt wird, welcher sich aus heifsem Eisessig oder Alkohol auf Zusatz von Wasser in goldglänzenden, wetzsteinförmigen, bei 175° schmelzenden Blättchen abscheidet, sich gegen Anilin, Acetylchlorid, alkoholisches Ammoniak, Natronlauge, Natriumdisulfit, essigsaures Phenylhydrazin indifferent verhält, durch Jodwasserstoff bei 160° in Fluoren und Diphenylmethan gespalten wird, sich mit concentrirter Schwefelsäure blutroth färbt und wahrscheinlich als ein Doppeläther von der Constitution



aufzufassen ist. Bei gelinder Reduction mit Jodwasserstoff in Eisessiglösung verliert der Körper $C_{26}H_{18}O_2$ nur einen Theil seines Sauerstoffs, indem eine Verbindung $C_{26}H_{18}O$ erhalten wird, die aus Eisessig in intensiv gelben, bei 157° schmelzenden Nadeln krystallisirt und bei gelinder Reduction einen bei 149 bis 150° schmelzenden Kohlenwasserstoff von der Zusammensetzung $(C_{13}H_{10})_2$ liefert, welcher möglicher Weise das bis jetzt nicht bekannte *unsymmetrische Diphenyldiphenylenäthan* sein könnte. *Wt.*

M. T. Klobb. Ueber Diphenacylcyanessigsäure [2]). — Die Einwirkung von Alkali auf Diphenacylcyanessigester ist verschieden,

[1]) Chemikerzeit. 19, 1033; vgl. auch Ber. 29, 73. — [2]) Bull. soc. chim. 15, 1008.

je nachdem sie in wässriger oder alkoholischer Lösung stattfindet. In wässriger Lösung und zwar nur in der Siedehitze entsteht, bei Anwendung von überschüssigem Kalihydrat, unter Abspaltung einer Carboxylgruppe und Entweichen von Ammoniak Diphenacylessigsäure. In heifser, alkoholischer Lösung dagegen entsteht durch Kali eine blaue Farbe, die durch Säuren in roth umgewandelt wird. In diesem Falle gelingt es nicht, Diphenacylessigsäure zu isoliren. Zur Darstellung wird Ester in Aceton gelöst und theoretische Menge Kali in Alkohol gelöst zugefügt. Verseifung geschieht sofort. Säure nach starkem Verdünnen mit Schwefelsäure ausfällen, trocknen und aus Alkohol umkrystallisiren. Zusammensetzung: $(C_6H_5.CO.CH_2)_2{=}C{<}^{CN}_{COOH}$ (analysirt). Bitter schmeckende Krystalle, leicht löslich in Aceton, weniger in Essigsäure und Alkohol. Schmelzp. 172 bis 174°, wenig höher erhitzt verkohlt sie. Alkalisalze in Wasser löslich. Alkoholisches Kali löst mit dunkelblauer Farbe heifse, wässrige Kalilösung mit rother Farbe, bald rothe Flocken abscheidend. Concentrirte, kalte Schwefelsäure löst ohne Farbe, vorsichtig erwärmt entsteht eine rosa Färbung, die schnell in Smaragdgrün übergeht. Beim Eingiefsen dieser grünen Lösung in Wasser entsteht ein unlöslicher, zinnoberrother Niederschlag. Trotzdem die Verbindung zwei CO-Gruppen enthält, gelingt es nicht, ein Hydrazon darzustellen. — *Natriumsalz.* Säure, in Aceton gelöst, wird mit berechneter Menge Soda neutralisirt. Aceton abdestilliren; Rückstand erstarrt im Exsiccator bald zu einem Krystallbrei. Weifse oder rosa Blättchen, perlmutterartig glänzend. Formel $(C_{19}H_{14}NO_4)Na + 2H_2O$ (analysirt). — *Ammoniaksalz.* Durch Einleiten von Ammoniak in die Acetonlösung der Säure. Niederschlag aus Alkohol umkrystallisirt: Prismen oder Nadeln, in Wasser und kaltem Alkohol wenig löslich. Formel: $(C_{19}H_{14}NO_4)NH_4 + 2^1/_2H_2O$. — *Baryumsalz* aus dem Ammoniaksalz und Chlorbaryum. Voluminöser, aus mikroskopischen Nädelchen bestehender Niederschlag, der, an freier Luft getrocknet, ein leichtes Pulver bildet. Formel: $(C_{19}H_{14}NO_4)_2Ba + H_2O$ (analysirt). Die anfangs blaue Farbe, die bei der Darstellung der Diphenacylcyanessigsäure in alkoholischer Lösung entsteht, geht nach einigen Tagen in braun über. In diesem Augenblicke läfst sich aus ihr ein stickstoffhaltiger, weifser, krystallisirter Körper vom Schmelzp. 275° erhalten. Zur Darstellung wird Diphenacylcyanessigester in heifsem Alkohol gelöst und Sodalösung zugefügt. Rasch abkühlen und, sowie blaue Farbe nicht mehr zunimmt, Wasser zufügen und mit ver-

dünnter Schwefelsäure neutralisiren. Es bildet sich ein rother, flockiger Niederschlag, der ausgewaschen und über Schwefelsäure getrocknet wird. Zusammensetzung: $(C_{18}H_{15}NO_3)_n$ (analysirt). Unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol und anderen organischen Lösungsmitteln. Diese Lösungen reagiren sauer und hinterlassen beim Eindampfen ein rothes, sprödes Harz. Im directen Sonnenlichte verblassend. Concentrirte Schwefelsäure löst mit grüner, alkoholisches Kali mit blauer Farbe. Bräunt sich bei 140° und schmilzt bei 170°. Molekulargewichtsbestimmungen führten zu keinem Resultat. *Stl.*

Arnold Reifsert. Ueber die Einwirkung von o- und p-Nitrobenzylchlorid auf Natriummalonsäureester und einige analoge Verbindungen [1]). — Während bei früheren Versuchen von Lellmann und Schleich [2]) aus gleichen Molekülen o-Nitrobenzylchlorid und Natriummalonsäureester *o-Nitrobenzylmalonsäureester*, o-$NO_2.C_6H_4.CH_2.CH(COOC_2H_5)_2$, nicht erhalten werden konnte, da sich stets Di-o-nitrobenzylmalonsäureester bildete, ist es dem Verfasser gelungen, durch Anwendung eines grofsen Ueberschusses von Natriummalonsäureester die Mononitrobenzylverbindung zu gewinnen. Zur Mischung einer Lösung von 4,6 g Natrium in 100 ccm Alkohol mit 32 g Malonsäureester wird unter Kühlung und Schütteln eine 10proc. alkoholische Lösung von 17,5 g o-Nitrobenzylchlorid zufliefsen gelassen. Man neutralisirt sofort mit Salzsäure, dampft den Alkohol auf dem Wasserbade fort, treibt überschüssigen Malonsäureester durch Wasserdampf ab und extrahirt das zurückbleibende Oel mit Aether. So erhält man ein aus der Mono- und Dinitrobenzylverbindung entstehendes Oel, aus dem durch Vermischen mit dem gleichen Volumen Alkohol die Dinitrobenzylverbindung zum Theil auskrystallisirt. Eine Reindarstellung des Monokörpers ist nur möglich, wenn man die o-Nitrobenzylmalonsäure darstellt und diese mit Alkohol und Salzsäure esterificirt. Der reine *o-Nitrobenzylmalonsäureester* ist ein dickflüssiges, hellröthliches Oel, das nicht zum Erstarren zu bringen ist und sich nicht unter verringertem Druck unzersetzt destilliren läfst. — *o-Nitrohydrozimmtsäure* [3]), o-$NO_2.C_6H_4.CH_2.CH_2.COOH$, entsteht durch Verseifen des Esters durch Erhitzen von 5 g desselben mit 25 g 25proc. Salzsäure während zwei bis drei Stunden auf 140 bis 150°. Die Säure bildet hellgelbe, breite, lange Nadeln vom Schmelzp. 115°. — *p-Nitrobenzyl-*

[1]) Ber. 29, 633. — [2]) Ber. 20, 438. — [3]) Gabriel und Zimmermann, Ber. 13, 1680.

chlorid und Natriummalonsäureester liefern ein Mononitrobenzylderivat, wenn 1 Mol. Chlorid auf 2 Mol. der Natriumverbindung angewandt wird. Der in Alkohol sehr schwer lösliche Di-p-nitrobenzylmalonsäureester scheidet sich aus, in den Mutterlaugen bleibt fast reine Monoverbindung. *p-Nitrobenzylmalonsäureester*, p-$NO_2 . C_6H_4 . CH_2 . CH(COOC_2H_5)_2$, krystallisirt aus verdünntem Alkohol in glänzenden, weifsen Prismen, aus Ligroin in durchsichtigen, farblosen Säulen, die bei 63° schmelzen. — *o-p-Dinitrobenzylmalonsäureester*, $\begin{matrix} N\overset{2}{O}_2 . C_6H_4 . C\overset{1}{H}_2 \\ N\overset{4}{O}_2 \; C_6H_4 . C\overset{1}{H}_2 \end{matrix} > C(COOC_2H_5)_2$, entsteht beim Kochen von o-Nitrobenzylchlorid (1 Mol.) mit einer alkoholischen Lösung von 1 Mol. p-Nitrobenzylmalonsäureester und 1 Mol. Natriumalkoholat. — Der Ester bildet weifse Nädelchen, welche bei 101° sintern und bei 103,5° schmelzen. Er ist in Ligroin und Wasser schwer, in den übrigen Lösungsmitteln leicht löslich. — Bei dreistündigem Erhitzen des Esters mit der fünffachen Menge Salzsäure (spec. Gewicht 1,19) auf 180° erhält man die o-p-Dinitrobenzylessigsäure, $\begin{matrix} N\overset{2}{O}_2 . C_6H_4 . C\overset{1}{H}_2 \\ N\overset{4}{O}_2 . C_6H_4 . C\overset{1}{H}_2 \end{matrix} > CH . COOH$ [1]. Die aus dem Kalksalz ausgefällte Säure bildet weiche, glänzende Kryställchen vom Schmelzp. 161°. Um weitere monoorthonitrobenzylsubstituirte Körper zu erhalten, wurde unter ähnlichen Verhältnissen, wie beim Malonsäureester, die Einwirkung von o-Nitrobenzylchlorid auf einige andere Substanzen untersucht, doch ohne den gewünschten Erfolg. — Aus Natriumacetessigester entstand beim Kochen gleicher Moleküle dieser Verbindung und des Chlorids in alkoholischer Lösung *Di-o-nitrobenzylacetessigester*, $(NO_2 . C_6H_4 . CH_2)_2C < \begin{matrix} COCH_3 \\ COOC_2H_5 \end{matrix}$. Dieser bildet weiche Nädelchen vom Schmelzp. 103°, die sich leicht in den meisten Lösungsmitteln, aufser in Ligroin, lösen und in Wasser unlöslich sind. — Aus der Natriumverbindung des *Cyanessigesters* (2 Mol.) und Chlorid (1 Mol.) entsteht ein flüssiger, nicht näher untersuchter *Monoester* und *Di-o-nitrobenzylcyanessigester*, $(NO_2 . C_6H_4 . CH_2)_2 C(CN) . COOC_2H_5$. Letzterer krystallisirt aus concentrirten Lösungen in mikroskopischen Prismen, aus verdünnten in derben, prismatischen Krystallen. Es schmilzt bei 81°. — Bei der Einwirkung von o-Nitrobenzylchlorid auf die Natriumverbindung des *Methylen-*

[1]) Ber. 27, 2250.

tricarbonsäureesters entstanden gröfsere Mengen von Di-o-nitromalonsäureester zugleich mit einem Oel, das wahrscheinlich die Mononitroverbindung war. *H. G.*

C. Loring Jackson und C. A. Soch. Trinitrophenylmalonsäureester [1]. — Durch Einwirkung einer concentrirten benzolischen Lösung von Pikrylchlorid auf eine alkoholische Lösung des Natriummalonsäureesters gelang es den Verfassern, den Pikrylmalonsäureester darzustellen, den Dittrich [2]) auf demselben Wege darzustellen vergebens versucht hatte. Der Körper, der bei 58° schmilzt, ist in festem Zustande weifs, löst sich in organischen Lösungsmitteln mit gelbrother Farbe und ist in Wasser unlöslich. Durch Behandeln mit Brom wurde er in den bei 85 bis 86° schmelzenden Pikrylbrommalonsäureester übergeführt. Verfasser stellten auch Versuche an, um zu erfahren, ob bei der Entstehung des Pikrylmalonsäureesters oder auch bei der Einwirkung von Natriumacetessigester auf Pikrylchlorid Trinitrobenzol entsteht, haben aber diese Versuche noch nicht abgeschlossen. Aus Bromdinitrophenylmalonsäureester wurde durch Bromiren der bei 72 bis 73° schmelzende Bromdinitrophenylbrommalonsäureester erhalten. *Br.*

Pio Marfori. Ricerche farmacologiche sul gruppo degli acidi diossibenzoici e aldeidi corrispondenti [3]). — Pio Marfori hat eine Reihe von Untersuchungen angestellt, um die *pharmakologische Wirkung der Gruppe der Dioxybenzoësäuren und der entsprechenden Aldehyde* zu studiren und Veränderungen, welchen diese Verbindungen beim Passiren des Organismus unterliegen, bestimmen zu können. Es hat sich dabei erwiesen, dafs die Säuren: Protocatechu-, Vanillin-, Isovanillin-, Veratrinsäure und die entsprechenden Aldehyde fast unwirksam sind. Methylvanillin zeigt in gewissem Grade hypnotische Eigenschaften. Man findet im Harn fast die ganze eingereichte Quantität der Säuren, welche freie Hydroxyle besitzen, in Form von Estern, indem Veratrinsäure in unveränderter Form gefunden wird. Protocatechualdehyd, Vanillin und Isovanillin oxydiren sich im Organismus vollständig, Methylvanillin wird dagegen partiell unverändert ausgeschieden. Producte der Oxydation der Aldehyde sind die entsprechenden Säuren. *Wr.*

Alexis Likhatscheff. Ueber das physiologische Verhalten der Gentisinsäure [4]). — Nach Application der *Gentisinsäure*, sowie

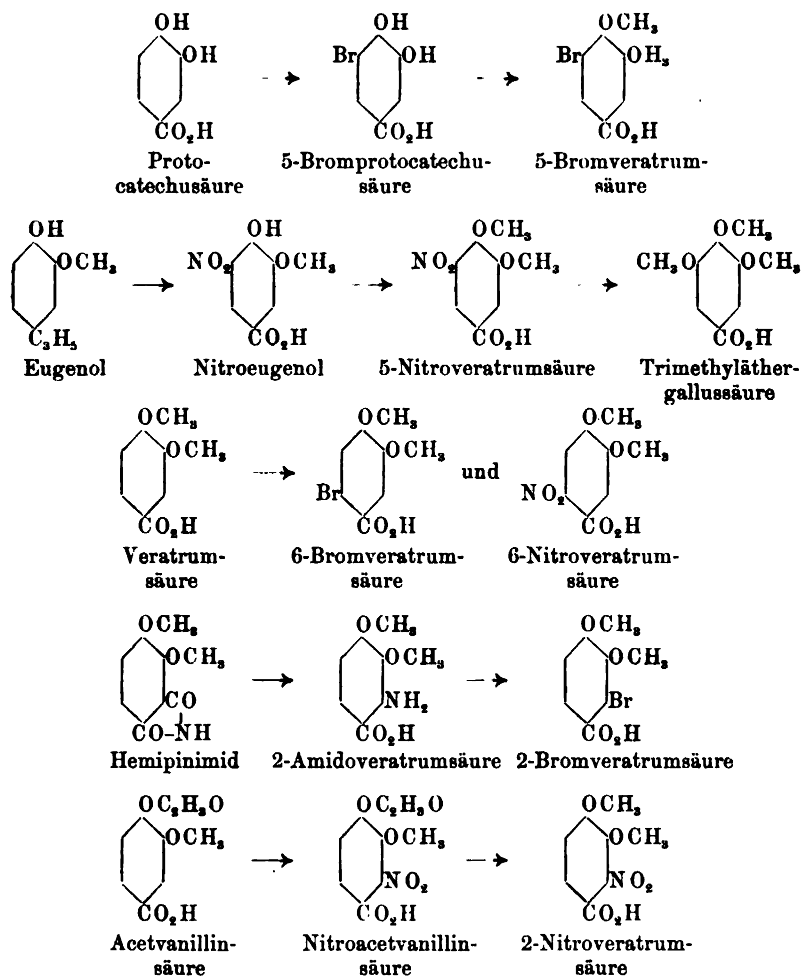
---

[1]) Amer. Chem. J. 18, 133—141. — [2]) Ber. 23, 2720. — [3]) Ann. chim. farm. 24, 481—495. — [4]) Zeitschr. physiol. Chem. 21, 422—441.

ihres Aldehyds und Aethylesters per os oder subcutan färbt sich der Harn an der Luft dunkel, zeigt Reductionsvermögen und ist daher dem Alkaptonharn ähnlich; diese Eigenschaften rühren von einem Gehalt an Gentisinsäure her, freies Hydrochinon wurde nicht gefunden. Die Menge der Aetherschwefelsäuren stieg nach Einführung der Gentisinsäure, ihres Aldehyds oder Aethylesters stark an. Die Gentisinsäure verbindet sich mit der Schwefelsäure, dabei verschwindet durch die Aetherschwefelsäurebildung die Hydroxylgruppe, welche zur Carboxylgruppe in der Metastellung sich befindet. Bezüglich des Paarungsvermögens mit der Schwefelsäure besteht zwischen der Gentisinsäure und ihrem Ester kein Unterschied. Nach subcutaner Injection von Gentisinsäure enthält der Harn gewöhnlich kein Hydrochinon, nur in einem Falle fand sich Hydrochinon in Verbindung mit Schwefelsäure, während Gentisinsäure sowohl frei, als mit Schwefelsäure gepaart vorhanden war. Nach der Injection des Gentisinsäureäthylesters wurde auch Hydrochinon, an Schwefelsäure gebunden, nachgewiesen. Der Organismus kann also Gentisinsäure in Hydrochinon umwandeln, und dieses hat gröfsere Neigung, sich mit Schwefelsäure zu verbinden, als die Gentisinsäure. Die Bildung von Hydrochinon aus Gentisinsäure ist wahrscheinlich analog der Bildung des Toluhydrochinons aus Homogentisinsäure. Versuche über die Giftigkeit der Gentisinsäure haben ergeben, dafs diese zwischen dem Hydrochinon und der Homogentisinsäure steht. *Ld.*

Th. Zincke und Br. Francke. Ueber Bromprotocatechusäure und die drei isomeren Brom- und Nitroveratrumsäuren [1]). — Für die gewöhnliche, von Barth [2]) zuerst erhaltene Bromprotocatechusäure, welche das Ausgangsmaterial für die in der vorhergehenden Abhandlung beschriebenen Verbindungen liefert, kommen nur die beiden Formeln $C_6H_2(CO_2H)(OH)(OH)Br$ [1, 3, 4, 5] und $C_6H_2(CO_2H)Br(OH)(OH)$ [1, 2, 3, 4] in Betracht, da das Brom eine benachbarte Stellung zu einer Hydroxylgruppe einnehmen mufs. Die Säure konnte in eine Bromveratrumsäure übergeführt werden, deren Constitution durch ihre Verschiedenheit von den beiden anderen der Theorie nach möglichen Bromveratrumsäuren festgestellt ist. Zngleich wurde die Untersuchung auf die isomeren Nitroveratrumsäuren ausgedehnt. Die folgende Tabelle giebt den Zusammenhang und die Constitution der in der Abhandlung besprochenen Verbindungen $CO_2H:OH:OH = 1:3:4$.

1) Ann. Chem. 293, 175—193. — 2) JB. f. 1867, S. 446.



Die 5-*Bromprotocatechusäure* wird am besten durch Bromiren in Eisessiglösung bei 12 bis 16° dargestellt und bildet feine Nädelchen, die bei 224° schmelzen; ihr *Diacetylproduct* krystallisirt aus Wasser in Nadeln vom Schmelzp. 187°; ihr *Methylester* schmilzt bei 201 bis 202° und giebt bei Behandlung mit Methyljodid und Kalilauge den *Methylester* der 5-*Bromveratrumsäure*, der aus Benzin in prachtvollen, vierseitigen Prismen krystallisirt und beim Kochen mit Natronlauge zu 5-*Bromveratrumsäure* verseift wird. Diese krystallisirt aus Methylalkohol oder Eisessig in

Nädelchen und kann auch aus der zugehörigen Nitrosäure bereitet werden, welche durch Oxydation von Nitroeugenol zugänglich ist. *6-Bromveratrumsäure* bildet feine Nädelchen und entsteht beim Bromiren von Veratrumsäure[1]) oder durch Verseifen des *6-Bromveratrumsäuremethylesters*. Der letztere bildet sich entweder durch Bromirung von Veratrumsäureester in Eisessiglösung oder aus 6-Nitroveratrumsäuremethylester durch die Amido- und Diazoverbindung. *2-Bromveratrumsäure* wird aus der Amidoveratrumsäure, welche nach Kühn[2]) aus Hemipinimid entsteht, dargestellt. Die Säure bildet Nadeln, ebenso ihr *Methylester*. Die Schmelzpunkte der drei isomeren Bromveratrumsäuren und ihrer Methylester zeigt die folgende Zusammenstellung:

Säuren . . .	Br in [5] 191°	Br in [6] 183 bis 184°	Br in [2] 201 bis 202°
Methylester.	71 bis 72°	88 „ 89°	46°

6-Amidoveratrumsäuremethylester wurde aus der entsprechenden Nitroverbinduug durch Reduction gewonnen und krystallisirt aus Benzol in anscheinend monoklinen Tafeln vom Schmelzp. 133°; seine Lösungen in Aether oder Benzol zeigen blaue Fluorescenz. *5-Nitroveratrumsäure* wird erhalten, wenn man rohes Nitroeugenolkalium[3]) alkylirt und mit Kaliumpermanganat oxydirt. Sie bildet feine Nädelchen vom Schmelzp. 194°, ist in 5-Bromveratrumsäure überführbar und liefert einen Methylester in Nädelchen vom Schmelzp. 78°. Der Austausch der Nitrogruppe gegen Hydroxyl gelingt nach bekannter Methode leicht. Die entstehende Dimethyläthergallussäure wurde sogleich durch Methylirung in den *Trimethyläthergallussäuremethylester* vom Schmelzp. 84° übergeführt, welcher mit dem aus Gallussäure durch völlige Esterificirung erhaltenen Product identisch war. Die durch Nitriren der Veratrumsäure entstehende 6-Nitroveratrumsäure und die aus Acetvanillinsäure zu gewinnende 2-Nitroveratrumsäure[4]) sind bereits früher beschrieben worden. *Hr.*

Georg Gregor. Zur Constitution der Monoäthyl-β-resorcylsäure[4]). — Durch Erwärmen der alkoholischen Lösung von monoäthyl-β-resorcylsaurem Kalium mit Jodäthyl wurde der Aethylester, $C_6H_4OH(OC_2H_5)COOC_2H_5$, dargestellt. Derselbe krystallisirt aus Alkohol in farblosen, langen Nadeln vom Schmelzp. 45°, die sich mit Eisenchlorid nicht färben. Da der Ester in Alkalien

---

[1]) Koelle, JB. f. 1871, S. 621; Matsmoto, JB. f. 1878, S. 770. — [2]) Ber. 28, 810. — [3]) Tiemann und Matsmoto, JB. f. 1878, S. 769. — [4]) Monatsh. Chem. 17, 225.

schwer löslich ist, wird ihm, sowie der zu Grunde liegenden Säure eine ketonartige Structur zugeschrieben. *H. G.*

C. Schall. Entschwefelung der Resorcindithiocarbonsäure [1]). — Die Resorcindithiocarbonsäure, $C_6H_3CSSH(1)(OH)_2$ (2, 4), erhält man beim Erhitzen eines Gemenges von Resorcin, Kalilauge, Kaliumsulfid und Schwefelkohlenstoff während mehrerer Stunden auf dem Wasserbade. Die Säure schmilzt bei 139° unter Zersetzung. Sie ist zweiwerthig, mit alkoholischer Kalilauge auf dem Wasserbade giebt sie ihren Schwefel nicht ab, dies tritt erst auf Zusatz von Jodmethyl ein unter Bildung der β-Resorcylsäure. Reduction in alkalischer Lösung führt zu Producten, die sich nur als ihre Acetate fassen liefsen. Aus dem unlöslichen Theil wurde ein Didiacetoxydibenzyl, $[C_6H_3(OC_2H_3O)_2(2,4)CH_2(1)-]_2$, vom Schmelzp. 105 bis 112° erhalten, der lösliche Theil ergab nach dem Bromiren und Acetyliren ein bei 215 bis 220° schmelzendes, gelbliches Product, das wahrscheinlich ein Dibromsubstitutionsproduct des ersteren ist. Durch Reduction in saurer Lösung wurde jedoch direct ein krystallisirender Körper erhalten, der sich als das Knecht'sche Kresorcin vom Schmelzp. 103° erwies. Es ist demnach die Methylgruppe in den Resorcinkern eingeführt worden. α-Naphtol liefert unter ähnlicher Behandlung wie Resorcin einen rothen Niederschlag oder ein braunes Oel, aus welchem mit Natriumbicarbonat ein lösliches Product von einem unlöslichen abgeschieden wurde. Letzteres besitzt den Schmelzp. 242 bis 245° und ist wahrscheinlich ein Dithiondisulfid der Constitution RC≡SS–SS≡CR. Es ist ein rothes Pulver, das leicht seinen Schwefel abgiebt und mit Kaliumhydrosulfid in die Dithiocarbonsäure übergeht. Die Hydroxylgruppe wird leicht oxydirt. Die Acetyl- und Methylderivate sind alkaliunlöslich. Reduction in alkalischer Lösung führt zu einem schwefelfreien, ungesättigten Körper vom Schmelzp. 145 bis 150°. Die in Natriumbicarbonat lösliche Substanz ist eine geschwefelte Dithiocarbonsäure, die ihren Schwefel leicht abgiebt unter Bildung des Disulfids. *Ldt.*

H. Limpricht. Ueber die Benzoylsalicylsäure [2]). — Man läfst auf mit Schwefelkohlenstoff übergossenes Aluminiumchlorid eine mit Schwefelkohlenstoff verdünnte Mischung von Benzoylchlorid und einem Salicylsäureester tropfen, erwärmt bis zum Aufhören der Salzsäureentwicklung, giefst vom ausgeschiedenen Harz die Lösung ab und zersetzt den nach dem Verdunsten des Schwefelkohlenstoffs übrigbleibenden Rückstand zusammen mit

[1]) J. pr. Chem. 54, 415—421. — [2]) Ann. Chem. 290, 164—171.

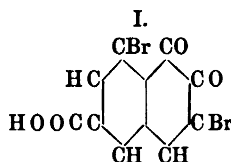
dem Harz mit Wasser. Das sich abscheidende, in der Kälte erstarrende Oel (Ester der Benzoylsalicylsäure) wird mit etwas Sodalösung gewaschen und durch Umkrystallisiren aus Alkohol gereinigt. Man verseift durch Erwärmen mit alkoholischem Kali und fällt mit Salzsäure die Benzoylsalicylsäure aus. — Die *Benzoylsalicylsäure*, $C_6H_3(\overset{1}{C}OOH)(O\overset{2}{H})(CO\overset{5}{C}_6H_5)$, krystallisirt bei langsamer Verdunstung der alkoholischen Lösung in derben Nadeln und triklinen Tafeln, bei rascher Abscheidung in feinen Nadeln. Sie schmilzt bei 207 bis 210°, ist ziemlich leicht löslich in Weingeist, Aether und Eisessig, kaum in kochendem Wasser, leicht in kaustischen und kohlensauren Alkalien. Mit Eisenchlorid giebt die wässrige Lösung eine blauviolette Färbung. — Bei Destillation mit Kalk oder beim Erhitzen der alkoholischen Lösung mit Salzsäure im Rohr entsteht *p-Oxybenzophenon*, woraus die Constitution der Säure folgt. — Das *primäre Baryumsalz*, $(C_{14}H_9O_4)_2Ba$, bildet kleine, durchsichtige, in Wasser und verdünntem Weingeist leicht lösliche Täfelchen. Es bildet sich beim Versetzen der mit Wasser erwärmten Säure auf Zusatz von Barytwasser bis zur bleibenden Grünfärbung. — Das *secundäre Baryumsalz*, $C_{14}H_8O_4Ba$, scheidet sich bei Zusatz von heifser Barytlösung zur Lösung des primären Salzes aus. Kleine, grüne, in Wasser kaum lösliche Nadeln. — Der *Benzoylsalicylsäuremethylester*, $C_6H_5CO.C_6H_3(OH)COOCH_3$, krystallisirt aus Alkohol in vier- und sechsseitigen Blättchen, die bei 92° schmelzen und unlöslich in Sodalösung sind. — *Benzoylsalicylsäureäthylester*, $C_6H_5CO.C_6H_3(OH)COOC_2H_5$, krystallisirt aus Aetheralkohol in grofsen, schwach gelblich gefärbten, monoklinen Tafeln von rhombischem oder sechsseitigem Umrifs mit schiefen Endflächen, schmilzt bei 97°, ist sehr leicht löslich in Benzol, etwas weniger in Alkohol und Aether, nicht in Sodalösung. Beim Kochen mit Alkalien tritt Gelbfärbung ein. — Das *Kaliumsalz*, $C_6H_5CO.C_6H_3(COOC_2H_5)(OK)$, scheidet sich bei Zusatz von alkoholischem Kali (1 Mol.) zur Lösung des Esters in Aetheralkohol in grüngelben, in Wasser ziemlich schwer, in Alkohol leicht löslichen Schuppen ab. — *Benzoyläthylsalicylsäureäthylester*, $C_6H_5.CO.C_6H_3(COOC_2H_5)(OC_2H_5)$, entsteht beim Erhitzen dieses Kaliumsalzes mit Jodäthyl auf 140°. Der Röhreninhalt wird erst mit Wasser, dann mit Ligroin ausgezogen. Aus der Ligroinlösung krystallisirt erst der bei 97° schmelzende Benzoylsalicylsäureester, dann feine, büschelförmig vereinigte Nadeln der zweifach benzoylirten Verbindung, die bei 56° schmilzt, in Weingeist, Aether, Benzol und warmem Ligroin löslich, in Sodalösung unlöslich ist.

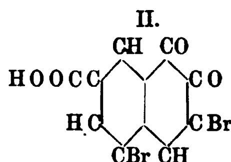
Bei Behandlung von Aethylsalicylsäureäthylester mit Benzoylchlorid und Chloraluminium entsteht nicht diese Verbindung, sondern unter Abspaltung von Aethyl der Benzoylsalicylsäureester. — *Benzoyläthylsalicylsäure*, $C_6H_5CO.C_6H_3(OC_2H_5)COOH$, entsteht durch Verseifung des Esters mit alkoholischem Kali und krystallisirt aus verdünntem Weingeist in kleinen, derben Nadeln vom Schmelzp. 109°. Sie löst sich leicht in Weingeist, Aether, kaustischen und kohlensauren Alkalien, kaum in siedendem Wasser. Alkoholisches Kali ist ohne Einwirkung; durch Erwärmen mit ziemlich concentrirter Schwefelsäure wird Benzoylsalicylsäure gebildet. — *Benzoylsalicylsäurephenylester (Benzoylsalol)*, $C_6H_5CO.C_6H_3(OH)COOC_6H_5$, bildet sich beim Erwärmen einer Mischung von Schwefelkohlenstoff, Salol, Benzoylchlorid und Aluminiumchlorid. Der Körper krystallisirt aus Alkohol in farblosen, glänzenden, monoklinen Tafeln vom Schmelzp. 84°, die leicht in Aether und heifsem Weingeist, schwer in kaltem Weingeist löslich sind. Beim Kochen mit Alkalien tritt Spaltung in Benzoylsalicylsäure und Phenol ein. — Die Verbindung $C_6H_4(OCOC_6H_5)CO_2C_2H_5$, die schon von Freer[1]) aus Natriumsalicylsäureäthylester und Benzoylchlorid gewonnen worden ist, bildete sich einmal bei Einwirkung von Aethylsalicylsäureester, Benzoylchlorid und Schwefelkohlenstoff auf Aluminiumchlorid. Sie krystallisirt in grofsen, farblosen, bei 79° schmelzenden Tafeln und zerfällt beim Kochen mit alkoholischem Kali in Salicylsäure, Benzoësäure und Alkohol. — Die Verbindung $C_6H_5CO.C_6H_3(OCOC_6H_5)COOC_2H_5$ konnte aus dem Natriumsalz $C_6H_5CO.C_6H_3(ONa)COOC_2H_5$ und Benzoylchlorid in kleinen, bei 87° schmelzenden Blättchen erhalten werden, die leicht in Alkohol und Aether, nicht in kohlensauren Alkalien löslich sind. Beim Kochen mit Alkalien bildet sich Benzoylsalicylsäure. — *m-Nitrobenzoylsalicylsäure*, $NO_2.C_6H_4CO.C_6H_3(OH)COOH$, wird durch Verseifung des Aethylesters mittelst alkoholischen Kalis erhalten. Sie bildet kleine, glänzende, farblose Prismen, die bei 244° schmelzen, leicht in Alkohol und Aether, wenig in heifsem, nicht in kaltem Wasser löslich sind. — Der *Aethylester*, $NO_2.C_6H_4CO.C_6H_3(OH)COOC_2H_5$, wird aus Salicylsäureester, Schwefelkohlenstoff, m-Nitrobenzoylchlorid und Aluminiumchlorid gewonnen. Er krystallisirt in farblosen, durchsichtigen, langgestreckten Blättchen vom Schmelzp. 116°, löst sich leicht in Alkohol und Aether, nicht in Sodalösung. Mit Alkalien erwärmt färbt er sich gelb und wird verseift. — Aus

[1]) J. pr. Chem. [2] 47, 273.

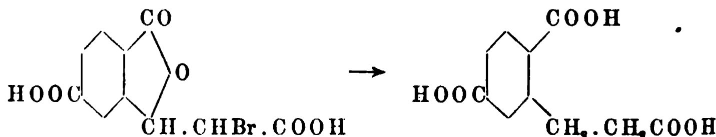
dem Mono- und Diäthylester der m-Oxybenzoësäure entsteht bei Einwirkung von Benzoylchlorid und Chloraluminium die Verbindung $C_6H_4(OCOC_6H_5)COOC_2H_5$, die auch aus dem Kaliumsalz des m-Oxybenzoësäureesters und Benzoylchlorid erhältlich ist. Sie krystallisirt aus Alkohol in langen, weifsen Nadeln, die bei 58° schmelzen und in Alkohol und Aether leicht löslich sind. — *p-Oxybenzoësäureester* bleibt bei Einwirkung von Chloraluminium und Benzoylchlorid unverändert. *Hr.*

Th. Zincke. Ueber eine Umwandlung von Bromprotocatechusäure in eine Dibrom-o-naphtochinoncarbonsäure[1]. — Mit verdünnter Salpetersäure ($d = 1,2$), nicht mit anderen Oxydationsmitteln, entsteht in heftiger Reaction aus Bromprotocatechusäure eine *Dibrom-o-Naphtochinoncarbonsäure*, die der Formel I. oder II. gemäfs, und zwar nach I. mit gröfserer Wahrscheinlichkeit constituirt sein dürfte:





Da die neue Verbindung weder Salze noch Ester bildet, so konnte das Vorhandensein einer Carboxylgruppe nur durch Auftreten von Bromtrimellithsäure, $Br.C_6H_2.(COOH)_3$, bei der Spaltung nachgewiesen werden. Als Brom-β-Naphtochinon geht der Körper zunächst in ein *p-Bromoxyderivat* über, dessen Bildung durch die Eurhodolprobe nachgewiesen werden konnte. Das Oxychinon geht nun durch Chlor in ein Triketoderivat, das über das Hydrinden in Acetophenonderivate übergeht. Neben dem Oxychinon entsteht mit Alkali eine zweibasische Säure, $C_{11}H_6Br_2O_6$, deren Oxydation mit Chlorkalk Bromtrimellithsäure liefert, die mit Natriumamalgam ihr Brom verliert und unter Wasserstoffaufnahme in eine Säure, $C_{11}H_{10}O_6$, übergeht. Es handelt sich bei letzter Reaction offenbar um die Sprengung eines Lactonringes:



[1]) J. pr. Chem. 53, 100—105.

Behandelt man die Dibrom-o-Naphtochinoncarbonsäure mit Chlor, so werden in erster Phase 2 At. Chlor aufgenommen; die Additionsverbindung spaltet leicht zum entsprechenden Hydrinden, und dieses oxydirt sich dann zu dem Indenderivat. *Mr.*

J. Tscherniac. Verfahren zur Darstellung von Phtalsäure und Phtalonsäure durch Oxydation von Naphtalin mittelst Manganaten [1]). D. R.-P. Nr. 86914 vom 14. Novbr. 1895, Cl. 12. — Nach der Patentschrift 79693 [2]) erhält man bei der Oxydation von Naphtalin mittelst Permanganaten ein Gemisch von Phtalsäure und Phtalonsäure. Das Permanganat kann man mit grofsem Vortheil durch Manganat ersetzen, sobald man in genügend verdünnter Lösung arbeitet, und zwar enthält dann das gewonnene Säuregemisch um so mehr Phtalonsäure, je mehr Wasser man angewendet hat. *Hr.*

W. T. H. Howe [3]) machte auf die Existenz von zwei o-Phtalsäuren aufmerksam. Er zeigte, dafs die gewöhnliche o-Phtalsäure ein Gemenge zweier isomerer Säuren ist, welche leicht in einander übergeführt werden können. Die als *α-o-Phtalsäure* bezeichnete Säure schmilzt bei 203 bis 204° und wird durch drei- bis vierstündiges Kochen der wässerigen Lösung der käuflichen Säure erhalten. Die *β-o-Phtalsäure* schmilzt bei 183 bis 184° und entsteht beim Lösen des Anhydrids der käuflichen Phtalsäure in kalter, verdünnter Natronlauge, Abkühlen der Lösung auf 0°, vorsichtiges Zersetzen der Lösung unter Vermeidung von Erhitzung mit Salzsäure und Trocknen des so erhaltenen Niederschlages bei gewöhnlicher Temperatur über Schwefelsäure. Sie geht beim Erwärmen im feuchten Zuztande leicht in die α-Säure über, vollständig beim längeren Kochen ihrer Lösung. Die α-Säure wird durch drei- bis vierstündiges Kochen ihrer Lösung in 30proc. Alkalilauge und Ansäuern in die β-Säure übergeführt. Da das Phtalsäureanhydrid schon in der Kälte und sofort mittelst Natronlauge in die β-Säure umgewandelt wird, so ist dasselbe als das Anhydrid der β-o-Phtalsäure anzusehen. 100 Thle. Alkohol lösen bei 20° 11,74 Thle. α-Säure und 14,12 Thle. β-Säure. Das *Anilinsalz der α-o-Phtalsäure* krystallisirt in Tafeln vom Schmelzp. 160°, das *Anilinsalz der β-o-Phtalsäure* in Tafeln vom Schmelzp. 147 bis 148°. Das *α-Naphtylaminsalz der α-o-Phtalsäure* bildet doppelt zugespitzte, bei 163° schmelzende Prismen, das *α-Naphtylaminsalz der β-o-Phtalsäure* bei 155° schmelzende Nadeln. Das *Chinolinsalz der α-o-Phtalsäure* erhält man in Tafeln vom Schmelzp. 98°,

---

[1]) Ber. **29**, Ref. 531. — [2]) Ber. **28**, Ref. 490. — [3]) Chem. Centr. **67**, II, 30.

das *Chinolinsalz der β-o-Phtalsäure* in Nadeln vom Schmelzp. 92°. Das *Brucinsalz der α-o-Phtalsäure* krystallisirt in glänzenden, bei 228° schmelzenden Prismen, das *Brucinsalz der β-o-Phtalsäure* bildet bei 212 bis 213° schmelzende Nadeln. Die Salze der beiden Säuren sind ihrer Zusammensetzung völlig gleich. Von den Metallsalzen sind die der α-Säure die beständigeren. Während die α-o-Phtalsäure bei der Reduction mit Natriumamalgam in einer Natriumacetat und Essigsäure enthaltenden Lösung in die von v. Baeyer beschriebene, bei 210° schmelzende $\Delta^{3,5}$-Dihydro-o-phtalsäure übergeht, deren Anhydrid bei 101,3° schmilzt, erhält man aus der β-o-Phtalsäure bei der Reduction mit Natriumamalgam eine neue, als *$\Delta^{1,3}$-Dihydro-o-phtalsäure* bezeichnete Säure, $C_6H_6(COOH)_2$, deren Anhydrid bei 126° schmilzt. Diese letztere Säure reducirt kalte Silbernitratlösung, wird durch Natriumamalgam bei niederer Temperatur zu zwei Tetrahydro-o-phtalsäuren reducirt und fällt Kupferoxydul aus der neutralen Kupferacetlösung aus. Die $\Delta^{3,5}$-Dihydro-o-phtalsäure dagegen reducirt weder Silbernitratlösung, noch wird sie durch Natriumamalgam weiter reducirt und scheidet aus Kupferacetatlösung nur bei Gegenwart von Essigsäure Kupferoxydul aus. Von den beiden bei der Reduction der $\Delta^{1,3}$-Dihydro-o-phtalsäure mit Natriumamalgam entstehenden Tetrahydro-o-phtalsäuren ist die eine identisch mit der von v. Baeyer beschriebenen Δ^{1}-Tetrahydro-o-phtalsäure, welche bei 120° schmilzt und schon bei Wasserbadtemperatur in das bei 78° schmelzende Anhydrid übergeht. Die zweite Säure mufs die Structur der *Cis- und Trans-Δ^{3}-Tetrahydro-o-phtalsäure* haben. Sie schmilzt bei 206°, reducirt Silbernitratlösung in der Wärme, entfärbt kalte Kaliumpermanganatlösung, wird von Acetylchlorid nicht angegriffen und wird erst beim Kochen mit Essigsäureanhydrid in ihr bei 112 bis 113° schmelzendes Anhydrid übergeführt, welches mit heifsem Wasser die Säure regenerirt. *Wt.*

C. Graebe. Ueber die Frage, ob die Phtalsäure in zwei Modificationen existirt[1]). — W. T. H. Howe[2]) hat die Ansicht ausgesprochen, dafs die Phtalsäure in zwei Modificationen auftritt, und zwar in einer bei 203° (α-Phtalsäure) und einer bei 184° (β-Phtalsäure) schmelzenden. Er erklärt die Existenz dieser beiden Modificationen durch die Annahme, dafs in dem einen Falle die mit den Carboxylen verbundenen Kohlenstoffatome durch einfache, in dem anderen durch doppelte Bindung vereinigt sind. Dadurch ist die früher wiederholt discutirte Frage über die Isomerie der

---

[1]) Ber. 29, 2802—2807. — [2]) Amer. Chem. J. 18, 390.

1, 2- und 1, 6-Benzolderivate wieder angeregt nnd im bejahenden Sinne entschieden worden. Es werden die Angaben Howe's Punkt für Punkt widerlegt. Die α-Säure soll durch mehrstündiges Kochen aus wässrigen Lösungen der käuflichen Phtalsäure entstehen, die β-Säure durch Auflösen von Phtalsäureanhydrid in verdünnter Natronlauge und Fällen mittelst Salzsäure bei 0°, sowie durch mehrstündiges Kochen der α-Säure mit 30proc. Alkalilauge und nachheriges Fällen bei 0°. Es konnte indes nie eine Verschiedenheit der Schmelzpunkte der nach diesen drei Methoden dargestellten Phtalsäuren unter gleichen Umständen beobachtet werden. Es kann überhaupt von einem bestimmten Schmelzpunkt der Phtalsäure nicht die Rede sein. In der Regel beobachtet man denselben bei ungefähr 195°, tiefer bei langsamem Erhitzen des Bades, höher bei schnellem Erwärmen. Ebenso wenig konnte die von Howe behauptete Verschiedenheit der Löslichkeit der beiden Modificationen in Alkohl bestätigt werden. Während nach Howe beim Vermischen alkoholischer Phtalsäurelösungen mit zwei Molekeln Anilin, α-Naphtylamin oder Chinolin die *neutralen* Salze entstehen sollen, welche, je nachdem die α- oder β-Modification der Säure angewandt wurde, verschiedene Schmelzpunkte zeigen, konnten überhaupt nur die *sauren* Salze erhalten werden, wobei diejenigen derselben Base unabhängig von ihrer Darstellungsweise stets denselben Schmelzpunkt zeigten. Beim Reduciren der α-Phtalsäure soll nach Howe die von A. v. Baeyer beschriebene Δ-3-5-Dihydrophtalsäure entstehen, welche ammoniakalische Silberlösung in der Kälte nicht reducirt, dagegen soll die aus β-Phtalsäure entstehende Dihydrosäure Silberlösung in der Kälte reduciren. Proben von Phtalsäuren, die nach der von Howe gegebenen Vorschrift dargestellt waren, ergaben bei der Reduction mittelst Natriumamalgam nur die Baeyer'sche Dihydrophtalsäure, welche Silberlösung in der Kälte nicht, sondern erst beim Erwärmen reducirt. Etwaige Verunreinigungen, welche der käuflichen Phtalsäure angehaftet haben, können die Howe'schen Beobachtungen nicht erklären, doch sei bemerkt, dafs bei der zweiten Methode der Darstellung der angeblichen β-Phtalsäure leicht ein benzoësäurehaltiges Product entstehen kann, wenn beim Erhitzen von Phtalsäure mit 30proc. Natronlauge ein Eintrocknen der Masse stattfindet. *Hr.*

H. L. Wheeler. Ueber die Nichtexistenz zweier o-Phtalsäuren[1]. — Verfasser hat die Angaben von Howe über eine

[1]) Chem. Centr. 68, I, 236 u. Amer. Chem. J. 18, 829—836.

zweite *niedrig schmelzende o-Phtalsäure* einer Nachuntersuchung unterzogen, die bewies, dafs keine zwei o-Säuren nach den Vorschriften von Howe erhalten werden können. Da aufserdem die Arbeit von Howe vielfach Rechenfehler bei den Analysen, sowie irrthümliche Literaturangaben enthält, dürfte die Frage nach der zweiten o-Phtalsäure damit abgethan sein. *Mr.*

J. A. Mathews. Phtalimid [1]). — Beim Erhitzen von Phtalsäure mit Propionitril unter Druck entsteht Phtalimid nach der Gleichung: $C_6H_4(COOH)_2 + C_2H_5.CN = C_6H_4(CO)_2NH + C_2H_5.COOH$. Als gleiche Moleküle der beiden Stoffe unter Zusatz eines Tropfens Essigsäureanhydrid $5^1/_2$ Stunden auf 180 bis 200° erhitzt wurden, bildeten sich 92,5 Proc. der theoretischen Menge an Phtalimid, das durch den Schmelzpunkt und die Umsetzungsproducte identificirt wurde. *H. G.*

Eugen Ristenpart. Ueber die Einwirkung von Ammoniak und Alkylaminen auf Bromäthylphtalimid [2]). — Die Einwirkung der aliphatischen Amine und des Ammoniaks auf das Bromäthylphtalimid von Gabriel [3]) verläuft nicht so einfach, wie die der aromatischen Amine. *Bromäthylphtalimid und Diäthylamin.* Werden beide im Gewichtsverhältnifs 23 : 13 im Rohre auf 100° erhitzt, tüchtig geschüttelt und drei Stunden auf 100° erhalten, so entsteht ein dunkelorangefarbener, von Diäthylaminbromhydrat durchsetzter Syrup, welcher direct mit der fünffachen Menge 20 proc. Salzsäure gekocht wurde (zwei Stunden). Von der abgespaltenen Phtalsäure wurde nach dem Erkalten filtrirt, das Filtrat eingeengt und mit festem Kali zersetzt. Das Product war *as-Aethylendiäthyldiamin*, $NH_2-C_2H_4-N(C_2H_5)_2$, eine leicht bewegliche, wasserhelle, stark alkalische Flüssigkeit, die an feuchter Luft raucht. Siedep. 145°, specifisches Gewicht bei 18,5° 0,827, bezogen auf Wasser von 18,5°. Die Base ist zweisäurig, das Chlorhydrat in Wasser leicht löslich. Das *Platinsalz*, $C_6H_{16}N_2H_2PtCl_6$, fällt durch Alkohol in Säulen vom Zersetzungspunkt 230°. Das *Goldsalz*, $C_6H_{16}N_2$, $2AuCl_3$ (zwei Goldbestimmungen), bildet flache, citronengelbe Nadeln vom Zersetzungspunkt 161 bis 163°. Das *Pikrat*, $C_6H_{16}N_2 . 2C_6H_3N_3O_7$, fällt in gelben Nadeln und zersetzt sich bei 211°. *Schwefelkohlenstoff* bildet in heftiger Reaction den Körper $C_6H_{16}N_2 . CS_2$ vom Schmelzp. 159°. *Diäthylamidoäthylphenylthioharnstoff*, $C_{13}H_{21}N_3S$, aus der Base und Phenylsenföl, schmilzt bei 86°. — Wenn Diäthylamin (8 ccm) und Bromäthylphtalimid (10 g) bei

[1]) Amer. Chem. Soc. J. 18, 679. — [2]) Ber. 29, 2526—2533. — [3]) JB. f. 1887, S. 846.

Gegenwart von Alkohol (11 ccm) längere Zeit am Rückflufskühler gekocht werden, oder wenn die drei Körper im Verhältnifs 87 g : 50 g : 200 ccm zwei Tage bei 50° digerirt werden, dann der Alkohol verdampft, der Rückstand auf 150° erhitzt und nach dem Erkalten aus Wasser umkrystallisirt wird, so resultirt *Oxäthylphtalimid*, $C_{10}H_9NO_3$, vom Schmelzp. 126°. — *Bromäthylphtalimid und Aethylamin* liefern *β-Bromdiäthylphtalamid*, C_2H_5–NH–CO–C_6H_4–CO–NH–C_2H_4Br, vom Schmelzp. 127°, wenn 14 g des Imids in 70 ccm heifsen Alkohols gelöst, auf 0° gekühlt und der Brei mit 16 ccm 33 proc. Aethylaminlösung versetzt wird. Zunächst tritt Lösung und dann rasch Abscheidung des weifsen Productes ein. Wird die Lösung aber zum Syrup verdampft und mit Wasser versetzt, so entsteht *Vinyläthylphtalamid*, C_6H_5–NH–CO–C_6H_4–CO–NH–C_2H_3, unter Bromwasserstoffabspaltung durch ein zweites Molekül Diäthylamin. Die Vinylverbindung ist in Alkohol und Benzol leicht, in Ligroin schwerer löslich und schmilzt bei 104 bis 107°. Erwärmt man die salzsaure Lösung, so scheidet sich Aethylphtalimid in feinen Nadeln ab, während das Filtrat bei der Destillation mit Kali Vinylamin liefert, welches in das Jodwismuthsalz und in Taurin übergeführt wurde. Es ist diese Spaltung ein Beweis, dafs nicht etwa Aethylamidoäthylphtalimid, $C_8H_4O_2 = N-C_2H_4-NH-C_6H_5$, vorliegt. Von Salzen des Vinyläthylphtalimids wurden analysirt: das krystallinische *Chloroplatinat*, $(C_{12}H_{14}N_2O_2)_2H_2PtCl_6$, vom Schmelzp. 195 bis 196°; das amorphe *Chloraurat*, $C_{12}H_{14}N_2O_2, HAuCl_4$, vom Schmelzp. 125 bis 127°; das krystallinische *Pikrat*, $C_{12}H_{14}N_2O_2 . C_6H_3N_3O_7$, vom Schmelzp. 172°. — Wird eine 50° warme, alkoholische, concentrirte Lösung von Bromäthylphtalimid mit 2 Mol. Aethylaminlösung versetzt und im Wasserbade eingeengt, so scheidet sich beim Erkalten eine Krystallmasse ab, welche neben unverändertem, durch Schwefelkohlenstoff extrahirbarem Bromäthylphtalimid und neben Vinyläthylphtalamid noch *β-Oxäthylphtalimid*, vom Schmelzp. 126°, enthielt, welches durch Umkrystallisiren aus heifsem Wasser isolirt wurde. — *Bromäthylphtalimid und Methylamin* liefern in alkoholischer Lösung bei längerem Stehen *Methylphtalimid* vom Schmelzp. 133°, welches beim Verdampfen des Alkohols direct auskrystallisirt. — *Bromäthylphtalimid und Ammoniak* wirken in alkoholischer Lösung unter Bildung von *β*-Oxyäthylphtalimid auf einander ein. Wird aber durch das geschmolzene Imid bei 140 bis 150° trocknes Ammoniak fünf bis acht Stunden hindurchgeleitet, so bildet sich *Triphtalyltriamidotriäthylamin*, $N[C_2H_4N(CO)_2C_6H_4]_3$, welches vom unver-

änderten Imid durch Auskochen mit Alkohol befreit wurde. Das aus Eisessig krystallisirte Product (43 Proc. der Theorie) schmilzt bei 187,5°. Das schwer lösliche *Chlorhydrat*, $C_{30}H_{25}N_4O_6Cl$, krystallisirt aus Eisessig in langen Nadeln vom Schmelzp. 244,5°, das *Bromhydrat*, $C_{30}H_{25}N_4O_6Br$, in Krystallen vom Schmelzp. 235°. Bei zweistündigem Erhitzen des Phtalylderivats mit der $2^1/_2$fachen Menge concentrirter Salzsäure auf 150° wird Phtalsäure abgeschieden, das Filtrat wird mit heifsem Alkohol versetzt, worauf beim Erkalten das Hydrochlorat des *Triamidotriäthylamin*, $C_6H_{18}N_4$, auskrystallisirt. Die freie Base wird daraus durch festes Kali als dickflüssiges Oel vom specifischen Gewicht 0,977 bei 19° (bezogen auf Wasser von 19°) und dem Siedep. 263° bei 744 mm Druck abgeschieden. Das *Chlorhydrat*, $N(C_2H_4NH_2)_3\,3\,HCl$, krystallisirt aus verdünntem Alkohol in Blättchen, das *Bromhydrat*, $N(C_2H_4NH_2)_3\,3\,HCl$, in feinen, verästelten Stäbchen. Beide schmelzen noch nicht bei 300°. Das *Chloroplatinat*, $C_{12}H_{21}N_4Au_3Cl_{12}$, bildet Tafeln vom Zersetzungspunkt 280°, das *Chloraurat*, $C_6H_{21}N_4Au_3Cl_{12}$, Blättchen vom Zersetzungspunkt 185°. Das *Pikrat*, $C_{24}H_{27}N_{13}O_{21} + 2\,H_2O$, krystallisirt in langen, glänzenden Nadeln, welche bei 225° unter Zersetzung schmelzen; das wasserfreie Pikrat, $C_{24}H_{27}N_{13}O_{21}$, zersetzt sich bei 227 bis 228°. Aus dem Chlorhydrat wurde ein *Tribenzoyltriamidotriäthylamin*, $N(C_2H_4NH{-}CO{-}C_6H_5)$, in sechsseitigen Tafeln vom Schmelzp. 148 bis 149° gewonnen. *Tf.*

S. Gabriel u. R. Stelzner. Ueber die Farbbase $(C_{15}H_{11}N)_x$ aus Benzylphtalimidin[1]). — Die durch Einwirkung von Phosphoroxychlorid aus Benzylphtalimidin unter Wasserabspaltung entstehende *zinnoberrothe Base*, $(C_{15}H_{11}N)_x$ [2]), wurde einem näheren Studium unterworfen. Bei der Einwirkung von Salpetersäure entsteht aus ihr das bereits bekannte *Nitrobenzalphtalimidin* [3]). Die Einwirkung von Chlorgas auf die Eisessiglösung der Base führte zu dem *β-Dichlor-α-desoxybenzoin-o-carbonsäureamid*, $C_{15}H_{11}NCl_2O_2$, welches aus Eisessig in flachen Prismen krystallisirt und bei 197° unter Gasentwickelung schmilzt. Dieses Dichlorderivat entsteht auch durch Einwirkung von Chlor auf Desoxybenzoincarbonsäureamid. Durch Behandeln mit Jodwasserstoff und Phosphor wird es in Benzylphtalimidin übergeführt; mit Eisessig und Salzsäure im Rohre auf 140° erhitzt, liefert es die *Benzil-o-carbonsäure* von Graebe und Juillard[4]). Die Einwirkung von Alkali auf das

---

[1]) Ber. 29, 2743—2746. — [2]) JB. f. 1887, S. 2124. — [3]) JB. f. 1885, S. 1495. — [4]) JB. f. 1888, S. 2074 ff.

Dichlorproduct verläuft je nach den Versuchsbedingungen verschieden. Erhitzt man mit 10proc. Kalilauge, so bilden sich Benzoësäure und Phtalsäure neben Ammoniak, Benzaldehyd und gewissen Mengen von Krystallen. Behandelt man den Chlorkörper mit Normalalkali, so entsteht das *Dihydrodiphtalyldiimid* von Liebermann und Bistrzycki[1]). Verrührt man endlich das gechlorte Amid mit 33proc. Kalilauge, so bildet sich das schon früher beschriebene Nebenproduct $C_{15}H_{11}NO_2$ vom Schmelzp. 255 bis 257°[2]). *Sd.*

Richard Meyer und Heinrich Meyer[3]). Studien in der Phtaleïngruppe. II. — Verfasser beschreiben die Versuche, die zur Darstellung des Eosins aus Dibromdioxybenzoylbenzoësäure und zur Identificirung des synthetischen mit dem technischen Präparat ausgeführt wurden. Diese Synthese[4]) und die Heller'sche Untersuchung[5]), die bereits früher mitgetheilt worden sind, bestätigen nun definitiv, dafs im Fluoresceïn die beiden Hydroxyle in der p-Stellung zum Methankohlenstoffatome stehen. *Stl.*

Richard Meyer und Heinrich Meyer. Studien in der Phtaleïngruppe. III[6]). — Diese Untersuchung der Verfasser bestätigt das Vorhandensein eines Pyron-, bezw. Xanthonringes in den Orcinphtaleïnen, entsprechend dem Fluoresceïn. Aufserdem geht aus der Prüfung einer ganzen Reihe von Homologen des Resorcins auf ihre Fähigkeit zur Bildung von Fluoresceïnen hervor, dafs „diejenigen m-Dioxybenzole, welche eine freie o-Stellung gegenüber der einen, und eine freie p-Stellung gegenüber der zweiten Hydroxylgruppe haben, die Fluoresceïnreaction geben, mit Ausnahme des β-Orcins, und dafs die Eigenschaften der substituirten Fluorane wesentlich von der Isomerie beeinflufst werden". Das Orcinphtaleïn wurde nach dem Verfahren von E. Fischer[7]) mit kleinen Aenderungen dargestellt. Die Trennung der drei gleichzeitig entstehenden Isomeren geschieht durch ihr verschiedenes Verhalten gegen Alkalien. *α-Orcinphtaleïn* löst sich in Alkali leicht auf mit blaurother Farbe. Eine Lösung in verdünnter Kalilauge wird durch Schütteln mit Aether entfärbt; letzterer hinterläfst beim Eindunsten das farblose Phtaleïn, ein Beweis für die schwach saure Natur der Substanz. Das *Kalisalz* bildet bronzeglänzende Nadelbüschel, das *Dibenzoat* farblose Krystalle vom

---

[1]) Ber. **26**, 540. — [2]) JB. f. 1887, S. 2124 ff. — [3]) Ber. **29**, 2623. — [4]) Ber. **28**, 1576. — [5]) Daselbst, S. 312. — [6]) Ber. **29**, 2627. — [7]) Ann. Chem. **183**, 63.

Schmelzp. 284 bis 285°. Die Bromirung in Eisessig führte zu einem *Tetrabromid*, das aus Nitrobenzol in flachen, gelblichen Prismen krystallisirte. Bei der Reduction mit Zinkstaub in alkalischer Lösung entsteht das *α-Orcinphtalin*, das bei 256° schmilzt. Das *Acetat* dieses Phtalins ist in Alkali unlöslich, schmilzt bei 219° und stellt ein Monoacetat dar. *β-Orcinphtaleïn* krystallisirt aus Eisessig in Nadeln oder Blättchen. Alkalien und Ammoniak lösen es mit kirschrother Farbe, aus der verdünnten Lösung nimmt Aether nicht das Phtaleïn auf. Mit Salzsäure entsteht ein hochroth gefärbtes Additionsproduct. Zinkstaub reducirt es zu Phtalin. *β-Orcinphtaleïndiacetat* krystallisirt aus Alkohol in Nadeln, Schmelzp. 227 bis 228°, das *Dibenzoat* bildet farblose, glänzende Krystalle, Schmelzp. 244 bis 245°, das *Tetrabromid* farblose Tafeln. *γ-Orcinphtaleïn* ist gelb gefärbt. Die Lösung in Alkalien ist braun und zeigt grüne Fluorescenz, analog dem Fluoresceïn. Die Lösung in essigsaurem Natron wird beim Schütteln mit Aether nicht entfärbt. Die leichte Bildung eines Ammonsalzes läfst den Körper leicht von den anderen beiden unterscheiden. In alkalischer Flüssigkeit wird es zu einem farblosen Phtalin reducirt, aus dem mit Oxydationsmittel das Phtaleïn regenerirt wird. Das *Diacetat* schmilzt bei 207 bis 208° und wird schon in der Kälte durch wässrige Alkalien verseift. Das *Tetrabromid*, Homoeosin, bildet bräunlich gefärbte, flache Prismen, die sich in ätzenden und kohlensauren Alkalien mit eosinrother Farbe, aber ohne Fluorescenz lösen. Nascirender Wasserstoff (Natriumamalgam) reducirt es zu Phtalin unter gleichzeitiger Entziehung der Bromatome, analog dem Eosin. *Stl.*

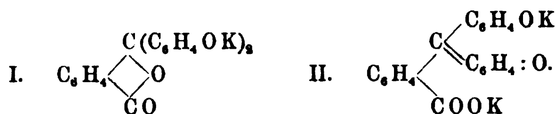
J. Herzig und H. Meyer. Studien über die Phtaleïne. I[1]. — Die Verfasser haben sich schon früher[2]) gegen die von Friedländer aufgestellte chinoide Formel des Natriumsalzes und des Oxims des Phenolphtaleïns ausgesprochen; dieselben berichten über die zur Aufklärung in dieser Richtung bis heute unternommenen Versuche. Dimethylphenolphtaleïn, aus Jodmethyl, Phenolphtaleïn und alkoholischem Kali, bildet weifse Blättchen, Schmelzp. 97 bis 99°. Diese Verbindung ist ein lactonartiger Aether. Das Fluoresceïn verhält sich bezüglich der Esterification von dem Phenolphtaleïn verschieden, insofern, als ersteres beim Benzoyliren in alkalischer Lösung nach R. und H. Meyer den lactonartigen, beim Alkyliren hingegen nach Fischer und Hepp, sowie Nietzki und Schröter den chinoiden Diäther liefert.

[1]) Monatsh. Chem. 17, 429. — [2]) Ber. 28, 3258.

Ferner wird auf den Dibenzyläther von Haller und Guyot und die Berichtigung derselben hingewiesen, dafs der Aether nicht blaue, sondern weifse Blättchen bildet, Schmelzp. 149°. Um zu erfahren, ob ein chinoider Aether völlig zu acetyliren ist, ohne dabei eine Umlagerung zu erfahren, wurde der chinoide Fluoresceïnäther mit Acetanhydrid in Reaction gebracht. Das Product war eine in gelben Nadeln krystallisirende, bei 189 bis 190° schmelzende Monacetverbindung, woraus hervorgeht, dafs eine Umlagerung des chinoiden in den Lactonäther nicht stattgefunden hat. Soweit es die Verfasser überhaupt für zulässig erachten, von der Constitution der Aether auf die der Salze einen Schlufs zu ziehen, mufs für die Constitution der Phenolphtaleïnsalze die Lactonform in Anwendung kommen. Bei dem Fluoresceïn sind dagegen beide Formen bekannt. Verfasser wenden sich ferner gegen die von Friedländer aufgestellte Formel des Phenolphtaleïnoxims auf Grund der Eigenschaften des Reductionsproductes desselben. Das Diacetylderivat des letzteren schmilzt bei 205 bis 208°, während das von Errera und Gasparini aus Phtalimid und Phenol dargestellte Phenolphtaleïnimid bei 259 bis 262° und dessen Diacetylderivat bei 254 bis 256° schmilzt. Die beiden Körper sind also verschieden. Da nun für das Phenolphtaleïnimid zwei Formeln möglich sind, so bleibt die Frage nach der Constitution des Reductionsproductes des sogenannten Oxims immer noch offen. Nimmt man jedoch für den von Errera dargestellten Körper die unsymmetrische Configuration an statt der in der Mittheilung angenommenen symmetrischen, und giebt dem Reductionsproducte des Oxims die symmetrische Structur, so würde sich damit die von Friedländer beobachtete Zersetzung des Oxims in p-Oxy-o-benzoylbenzoësäure und p-Amidophenol leicht erklären lassen, desgleichen die Zersetzung einiger anderer Oxime. Durch Condensation von Phtalylhydroxylamin mit Phenol hoffen die Verfasser vielleicht zum Oxim zu gelangen. Zum Schlufs wird bemerkt, dafs bis heute für kein Derivat des Phenolphtaleïns ein exacter Beweis vorliegt, der zur Annahme einer chinoiden Structur zwingt. *Stl.*

A. Bistrzycki und K. Nencki. Notiz zur Constitution der Phenolphtaleïn-Alkalisalze [1]. — Verfasser haben versucht, eine Entscheidung zu treffen über die Constitution der Phenolphtaleïnalkalisalze, ob sie der Lactonformel I. oder der chinoiden II. entspricht:

[1] Ber. 29, 131—132.



Sie benzoylirten daher ähnlich wie R. Meyer und H. Meyer[1]) in alkalischer, jedoch überschüssiger Lösung und erhielten nicht, wie ein Salz der Formel II. fordern sollte, ein alkalilösliches Benzoylderivat, sondern es entstand ein von der Formel I. abgeleitetes *unlösliches Dibenzoylphenolphtaleïn*. Es krystallisirt in Prismen aus Benzol mit Krystallbenzol und schmilzt benzolfrei bei 169°. Leicht löslich in Aceton, Benzol und Eisessig, schwer in heifsem Alkohol und unlöslich in Ligroin. *Mr.*

Ernesto Grande. Zur Kenntnifs der Aether des Phenolphtaleïns[2]). — Bei der Einwirkung von Phtalsäureanhydrid auf Anisol in Gegenwart von Aluminiumchlorid erhielt Nourisson[3]) die Anisolphtaloylsäure. E. Grande zeigt, dafs hierbei hauptsächlich Phenolphtaleïndimethyläther entsteht, wenn man wie folgt verfährt: 150 g Anisol werden mit 125 g Phtalsäureanhydrid vermischt und hierauf allmählich und unter Umschütteln 125 g Aluminiumchlorid zugegeben; die tiefrothe Masse wird nur drei Tage stehen gelassen und dann auf dem Wasserbade bis zur Verjagung aller Salzsäure erwärmt, darauf mit Wasser vermischt und gekocht, dann mit Soda neutralisirt, welche die gebildete Anisolphtaloylsäure löst; der Rückstand wird nach dem Waschen mit Wasser mit heifsem Alkohol extrahirt, welcher beim Erkalten das Product (80 g) in gelblichen Krystallen abschied. Durch wiederholtes Lösen in Alkohol in Gegenwart von Kohle wurde die Substanz in weifsen, bei 101 bis 102° schmelzenden Blättchen erhalten. Dieselbe Substanz entsteht auch aus Phenolphtaleïn mit Kali und Methyljodid nach Baeyer[4]). Für die Lactonformel der Substanz spricht das Verhalten gegen Hydroxylamin, mit welchem er weder bei Gegenwart von Kali, noch von Salzsäure unter den verschiedensten Bedingungen reagirt. Beim Erhitzen mit 30 proc. wässriger Kalilauge auf dem Wasserbade schmilzt der Aether zuerst und geht dann in eine feste Krystallmasse über, welche das Kaliumsalz der *Dioxymethyl-triphenylcarbinol-carbonsäure* ist. Dies krystallisirt aus Alkohol in Nadeln. Rasch bildet sich dieses Salz unter Anwendung alkoholischer Kalilauge. In Berührung mit Wasser löst sich ein Theil des Salzes, der andere geht wieder in den ursprüng-

[1]) Ber. 28, 2962. — [2]) Gazz. chim. ital. 26, I, 202—231. — [3]) Bull. soc. chim. 46, 203. — [4]) Ann. Chem. 202, 75.

lichen Aether über. Dieser fällt auch aus der alkoholischen Lösung des Salzes auf Zusatz von Salzsäure aus. Beim Erhitzen auf 260 bis 270° wird es violett, und auf Zusatz von Wasser erhält man die Phenolphtaleïnfärbung. Höher erhitzt giebt es ein Sublimat, welches nach Krystallisation aus Alkohol bei 148° schmilzt, in verdünnter Kalilauge unlöslich, in concentrirter Schwefelsäure mit gelber Farbe löslich ist. Zinkstaub und Kali in alkoholischer Lösung verdünnen das Salz zu dem Kaliumsalz der *Dioxymethyltriphenylmethan-carbonsäure*, welche weifse Nadeln bildet, die bei 149 bis 150° schmelzen, in Aether, Schwefelkohlenstoff, Chloroform, Benzol und heifsem Alkohol leicht, in kaltem Alkohol schwer, in Petroläther sehr schwer löslich sind. Concentrirte Schwefelsäure löst mit gelbrother Farbe und Wasser fällt aus dieser Lösung das *Phtalidin*, während Mangansuperoxydzusatz das *Phtalideïn* erzeugt. Ein Baryumsalz der Säure, mit $3H_2O$, krystallisirt in büschelförmig gruppirten Nadeln. Ein *Dibromphenolphtaleïndimethyläther*, der aus Alkohol in weifsen Nädelchen, Schmelzp. 160 bis 161°, krystallisirt, entsteht beim Vermischen einer Lösung von Brom in Eisessig mit einer heifsen, alkoholischen Lösung der Dimethyläther des Phenolphtaleïns. *Stl.*

Farbwerke vormals Meister, Lucius und Brüning in Höchst a. M. D. R.-P. Nr. 89400. Phtaleïnfarbstoffe [1]). — Neue Phtaleïnfarbstoffe sauren Charakters werden dadurch erhalten, dafs man Ammoniak oder primäre Basen der fetten oder aromatischen Reihe (Monoäthylanilin, Anilin, p-Toluidin) auf die Nitroproducte des Fluoresceïns (Dinitrofluoresceïn, Trinitrofluoresceïn, dargestellt durch Nitriren des aus Nitrophtalsäure und Resorcin erhältlichen Nitrofluoresceïns) und der aus substituirten Phtalsäuren (Di- und Tetrachlorphtalsäure u. s. w.) erhältlichen Fluoresceïne (Dinitrodichlorfluoresceïn, Dinitrotetrachlorfluoresceïns) sowie auf die Sulfosäure des Fluoresceïns (Disulfofluoresceïn) einwirken läfst. *Stl.*

Baseler Chemische Fabrik Bindschedler. Verfahren zur Darstellung von neuen Condensationsproducten aus Phtalsäureanhydrid und dialkylirten m-Amidophenolen [2]). — Durch Condensation molekularer Mengen Phtalsäureanhydrid und dialkylirter m-Amidophenole erhält man neue Verbindungen, aus welchen sich leicht auch unsymmetrische Rhodamine darstellen lassen.

---

[1]) Zeitschr. angew. Chem. 1896, S. 738. — [2]) D. R.-P. Nr. 85931. Patentschriften 1896, S. 266; Ber. 29, IV, 374 u. Zusatzpatent Nr. 87068, Ber. 29, IV. 606.

Sie verhalten sich wie Amidocarbonsäuren. Aus Lösungen in kohlensauren Alkalien werden sie auf vorsichtigen Zusatz von Mineralsäuren als weifse Niederschläge gefällt, welche sich im Ueberschufs der Mineralsäuren farblos lösen. Lassen sich mit Diazoverbindungen in Sodalösung leicht combiniren. Diazonaphtionsäure giebt braunrothe, lösliche Farbstoffe. *Stl.*

Badische Anilin- und Sodafabrik. D. R.-P. Nr. 87028. Verfahren zur Darstellung von Farbstoffen aus der Gruppe des m-Amidophenolphtaleïns [1]. — Die durch Oxydation von Naphtalin mittelst Kaliumpermanganat nach dem Verfahren des Patents 79693 [2] entstehende *Phtalonsäure* vermag sich ähnlich wie die Phtalsäure mit alkylirtem m-Amidophenolen zu Rhodamin zu condensiren. Die Reaction erfolgt entweder beim directen Zusammenschmelzen der genannten Substanzen (etwa im Verhältnifs 1 Mol. Phtalonsäure zu 2 Mol. Alkyl-m-amidophenol), oder unter dem Einflufs der üblichen Condensationsmittel, wie Chlorzink, Schwefelsäure und dergleichen. *Stl.*

Badische Anilin- und Sodafabrik. D. R.-P. Nr. 89092 [3]. Darstellung von Rhodaminen mittelst Phtalonsäure. — Phtalonsäure und alkylirte m-Amidophenole (Dimethyl- oder Diäthyl- oder Monoäthyl-m-amidophenol) werden im Verhältnifs 1 Mol. zu 3 Mol. durch Erhitzen auf etwa 100° bei oder ohne Gegenwart eines indifferenten Lösungsmittels zu farblosen Condensationsproducten vereinigt und diese dann mit oxydirenden Mitteln (Eisenchlorid, Braunstein oder Persulfate) behandelt. *Stl.*

Farbwerke vorm. Meister, Lucius und Brüning. D. R.-P. Nr. 84773. Verfahren zur Darstellung von sulfurirten Rhodaminen [4]. — Das aus dem Sulfofluoresceïn, welches durch Kuppelung der β-Sulfophtalsäure mit Resorcin entsteht, darzustellende Sulfofluoresceïnchlorid läfst sich sehr leicht mit fetten und aromatischen Aminen zu Farbstoffen vereinigen. Dieselben besitzen ausgesprochenen Säurecharakter, lösen sich in wässrigen Alkalicarbonaten und werden durch Säuren gefällt. Sie färben blaustichiger als die nicht sulfurirten Rhodamine. *Stl.*

Farbwerke vorm. Meister, Lucius und Brüning in Höchst a. M. D. R.-P. Nr. 87977. Verfahren zur Darstellung der Sulfosäuren von Alkylderivaten des m-Amidophenolphtaleïns [5]. — Alkylirte m-Amidophenolphtaleïne, wie auch m-Amidophenol-

---

[1] Ber. 29, IV, 573; VIII. Zusatz zum Patent Nr. 44002, s. JB. f. 1888, S. 2873. — [2] Ber. 28, IV, 490. — [3] Zeitschr. angew. Chem. 1896, S. 674. — [4] Patentschriften 1896, S. 123. — [5] Ber. 29, IV, 819.

phtaleïn selbst können durch Behandlung mit anhydridhaltiger Schwefelsäure bei nicht zu hoher Temperatur in Sulfosäuren übergeführt werden, die sich leicht in Alkalien lösen. Je nach Stärke der Säure und Zeitdauer der Einwirkung entstehen einfach oder höher sulfirte Producte. Die Nüance ist die gleiche wie die des Ausgangsmaterials. *Stl.*

Farbwerke vorm. Meister, Lucius und Brüning in Höchst a. M. D. R.-P. Nr. 85885. Verfahren zur Darstellung von Sulfosäuren gemischter Rhodamine [1]). — Gemischte Rhodamine entstehen, wenn man auf 1 Mol. Fluoresceïnchlorid (oder dessen Derivate) 1 Mol. eines Amins einwirken läfst und das, bei geeigneter Wahl der Versuchsbedingungen in glatter Reaction entstehende, noch 1 Atom Chlor enthaltende Product mit einem anderen Amin behandelt. Die Eigenschaften dieser gemischten Rhodamine liegen zwischen denen der entsprechenden symmetrischen. Hervorragend technischen Werth besitzen die Sulfosäuren der mittelst eines Moleküls eines aromatischen und eines Moleküls eines aliphatischen Amins dargestellten Farbstoffe und haben vor den rein aromatischen Rhodaminen den Vorzug gröfserer Bügelechtheit. *Stl.*

Société Compagnie Parisienne de couleurs d'aniline [2]). Pat. Nr. 253812. Darstellung der Sulfosäure der alkylirten m-Amidophenolphtalsäure. — 5 kg Chlorhydrat des symmetrischen Diäthyl-m-amidophenolphtaleïns werden langsam unter Umschütteln in 100 kg rauchende Schwefelsäure von 10 Proc. Anhydridgehalt eingetragen, wobei die Temperatur nicht über 20 Proc. steigen darf. Sobald die Masse gelöst ist und eine in Wasser gegossene Probe auf Zusatz von Alkali keine Rhodaminbase mehr fällen läfst, wird die ganze Menge in Wasser gegossen, die entstandene Sulfosäure so zum Theil gefällt; der Rest wird ausgesalzen. Die *Diäthylrhodaminfluorsäure* ist schwer löslich in Wasser, leichter in Alkohol, unlöslich in Benzol, Chloroform und Essigester. *Stl.*

Farbwerke vorm. Meister, Lucius und Brüning in Höchst a. M. Verfahren zur Darstellung von Farbstoffen aus Phtalsäurerhodaminen und Hydrazinen [3]) oder mit Nitranilinen [4]). — Wie mit primären aromatischen Basen lassen sich die Rhod-

[1]) Patentschriften 1896, S. 269. — [2]) Monit. scientif. [II] 10, 134. — [3]) D. R.-P. Nr. 85242, Ber. 29, IV, 318; Patentschriften 1896, S. 186; erster Zusatz zum Patent Nr. 80153; Ber. 28, IV, 516. — [4]) D. R.-P. Nr. 88675, Ber. 29, IV, 936; zweiter Zusatz zum Patent Nr. 80153; Ber. 28, IV, 516.

amine auch mit aromatischen Hydrazinen zu Verbindungen condensiren, welche durch Einwirkung von rauchender Schwefelsäure in werthvolle Farbstoffe übergeführt werden. Zur Darstellung erhitzt man Rhodaminbasen oder deren salzsaure Salze mit aromatischen Hydrazinen einige Zeit auf 140 bis 160°. Die in dem durch das Hauptpatent geschützten Verfahren genannten Basen können auch durch o-, m- oder p-Nitranilin ersetzt werden. In ihren Eigenschaften sind die hierbei entstehenden drei Rhodaminnitranilide den im Hauptpatent erwähnten Verbindungen sehr ähnlich. *Stl.*

Farbwerke vorm. Meister, Lucius und Brüning in Höchst a. M. D. R.-P. Nr. 84656. Darstellung von Farbstoffen aus Phtalsäurerhodaminen und Phenolen [1]). — Die Rhodamine verbinden sich unter Mitwirkung von $POCl_3$ mit Phenol (bezw. Naphtol), seinen Homologen und Substitutionsproducten zu neuen Farbstoffen. Dieselben sind leicht löslich in Sprit, Essigsäure und Chloroform, aber schwerer löslich in Wasser als das als Ausgangsmaterial benutzte Rhodamin. Sie färben bedeutend blauer und die vegetabilische Faser dabei echter als letztere. Durch Alkalien werden sie leicht wieder in ihre Componenten gespalten. *Stl.*

Farbwerke vorm. Meister, Lucius und Brüning in Höchst a. M. D. R.-P. Nr. 85805. Verfahren zur Darstellung neuer Farbstoffe aus der Rhodaminreihe [2]). — Die directen, sowie die unter Alkalizusatz gemäfs Pat. Nr. 79856 alkylirten Condensationsproducte vom Fluoresceïnchlorid mit aromatischen Basen sind einer weiteren Alkylirung mit Halogenalkylen ohne Alkalizusatz fähig. Statt Halogenalkyl, Aethylbromid, Methylchlorid kann auch Aethyl- oder Methylalkohol und Salzsäure verwendet werden. Die Producte sind schwerer löslich als die Ausgangsmaterialien, lassen sich schwerer sulfuriren als diese und die Alkalisalze ihrer Sulfosäuren sind schwer in Wasser löslich. *Stl.*

Die Farbenfabriken vorm. F. Bayer u. Co. in Elberfeld [3]) stellten *Naphtofluoresceïn* durch Erhitzen von m-Dioxynaphtalin [Naphtoresorcin] [4]) mit Phtalsäureanhydrid bei Gegenwart von Condensationsmitteln (Chlorzink, Phosphorsäureanhydrid) dar. Der aus Alkohol in rothen Nädelchen krystallisirende Körper schmilzt nicht, ist unlöslich in Benzol, schwer löslich in Aether, löslich in Alkohol mit gelbrother Farbe und starker grüner Fluorescenz, und

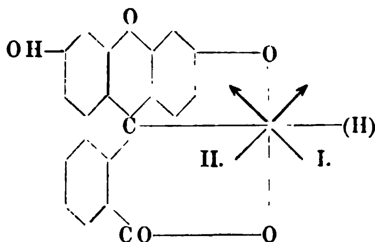
---

[1]) Patentschriften 1896, S. 122. — [2]) Daselbst, S. 268. — [3]) D. R.-P. Nr. 84990 vom 10. Febr. 1895; Ber. 29, Ref. 205. — [4]) Ber. 29, 1609.

löst sich in Alkalien mit fuchsinrother Farbe und gelber Fluorescenz. In einer mit Essigsäure versetzten alkoholischen Lösung wird Seide roth gefärbt. *Ca.*

Farbwerke vorm. Meister, Lucius und Brüning in Höchst a. M. D. R.-P. Nr. 86225. Verfahren zur Darstellung beizenfärbender Farbstoffe aus substituirten Fluoresceïnen [1]. — Die Ueberführung der substituirten Fluoresceïne in coeruleïnartige Farbstoffe gelingt mit 20 proc. rauchender Schwefelsäure schon bei 125 bis 130° vollständig; von dem Grade des Anhydridgehaltes der Säure, der innerhalb weiter Grenzen variiren kann, ist die Höhe der Temperatur und die Dauer des Erhitzens abhängig. Die Producte sind sehr beständige grüne und graue Farbstoffe. *Stl.*

O. Kafsner. Zur Constitution des Fluoresceïns [2]. — Dem Fluoresceïn kann man entweder die Constitution eines Chinons oder eines Lactons geben. Für beide Auffassungen lassen sich wichtige Gründe anführen, so dürften die ungefärbten Ester der Lacton-, die gefärbten Ester dagegen der Chinonformel entsprechen. Nun haben Fischer und Hepp durch Einwirkung von Bromalkyl auf das Kalium- und Silbersalz des Fluoresceïns sowohl den gefärbten Carboxyläther, wie den ungefärbten Hydroxylester erhalten. Dies spricht für Tautomerie. Verfasser findet diese Thatsache im besten Einklang mit der Auffassung von Claus, wonach dem Fluoresceïn eine *quadrivalente Bindungsform* zukäme. Die Formel würde sich dann wie folgt gestalten:

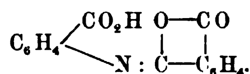


Spaltung in Richtung I. giebt Lacton-, in Richtung II. Chinonderivate. In den Salzen läge dann Ersetzung des (H) vor. *Mr.*

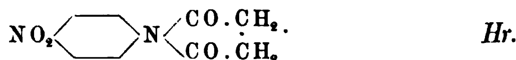
Br. Pawlewski. Ueber die Einwirkung von Phtalyl- und Succinylchlorid auf $R.NH_2$-Verbindungen [3]. — Beim Erwärmen eines molekularen Gemenges von o-Amidobenzoësäure und Phtalylchlorid löst sich die Masse anfangs auf, später entsteht eine feste,

[1] Patentschriften 1896, S. 363; Monit. scientif. 10, 159; Ber. 29, IV, 466. — [2] Chemikerzeit. 20, 3. — [3] Ber. 29, 2679.

schwarze Masse und die Salzsäureentwicklung läſst nach. Die Masse wurde mit Wasser ausgekocht und aus Alkohol krystallisirt. Die gereinigten Krystalle schmelzen bei 241 bis 242° unter Zersetzung. Der Körper ist *Phtalanil-o-carbonsäure*,

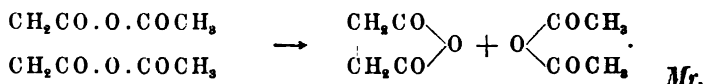


Beim Erwärmen von p-Nitranilin mit Succinylchlorid entsteht ein fester Körper, welcher nach dem Reinigen mit Ligroin, Alkohol und nach der Krystallisation aus Eisessig ein schwach gelbliches Pulver darstellt, das bei 175° schmilzt. Derselbe ist *Succinyl-p-nitranil*,



Hr.

C. Oddo und Manuelli. Ueber eine neue Darstellungsmethode einiger Anhydride[1]). — Verfasser haben eine Methode zur Darstellung von *Anhydriden zweibasischer Säuren* ausgearbeitet, indem sie auf deren neutrale oder schwach alkalische Lösungen Essigsäureanhydrid einwirken lieſsen, wobei die Anhydride ausfallen. Es bezieht sich dies auf alle Bicarbonsäuren, deren Carboxyldistanz 1 bis 4 ist, und die nicht durch weitere Substitution von Radicalen wie OH, NH_2 und NO_2 erfahren haben, wogegen Methylgruppen nicht hindern. Oxalsäure, m- und p-Phtalsäure werden so nicht anhydrisirt, dagegen Naphtal- und Camphersäure quantitativ. — o- und p-Amidobenzoësäure werden bei diesem Verfahren als Acetate, m-Aminobenzoësäure als Acetylderivat erhalten, ebenso reagiren die Oxysäuren. m-Cyanbenzoësäure reagirt nicht, o-Cyanbenzoësäure giebt Phtalimid. Camphersäuremononitril giebt das Anhydrid $NC.C_8H_{14}CO.O.COC_8H_{14}CN$. Intermediär dürften gemischte Anhydride entstehen, die dann gespalten werden:



Mr.

Frederick L. Dunlap. The action of urea and sulfocarbanilide on certain acid anhydrides[2]). — Die schon bekannte Thatsache, daſs Phtalsäureanhydrid beim Erhitzen mit Harnstoff Phtalursäure liefert, und diese beim Erhitzen in Phtalimid übergeht, benutzte der Verfasser, um durch directes Erhitzen von

[1]) Chem. Centr. **68**, I, 40; Gazz. chim. ital. **26**, II, 477—484. — [2]) Amer. Chem. J. **18**, 332—341.

Phtalsäureanhydrid mit Harnstoff auf 150° Phtalimid zu erhalten. Die Reaction wurde dann durch Variiren der beiden Componenten ausgedehnt, und es wurden erhalten: Dichlormaleïnsäure (aus Dichlormaleïnsäureanhydrid und Harnstoff bei 90 bis 95°), schmilzt bei 158° unter Entwickelung von Ammoniak und Kohlensäure und geht in das bei 179° schmelzende Dichlormaleïnimid über, welches auch aus Dichlormaleïnsäureanhydrid und Harnstoff bei 110 bis 115° erhalten werden kann; Dibrommaleïnursäure (Schmelzp. 191°); Dibrommaleïnimid (Schmelzp. 221°); Succinursäure (Schmelzp. 211 bis 211,5°); Succinimid (Schmelzp. 280°). Aus Phtalsäureanhydrid und Diphenylsulfoharnstoff bildet sich bei 125 bis 130° wahrscheinlich vorübergehend eine Diphenylthiophtalursäure, die bei der Temperatur ihrer Entstehung in Phenylsenföl und Phtalanilsäure zerfällt; letztere schmilzt bei 169 bis 169,5° und geht in das bei 204° schmelzende Phtalanil über, welches auch direct aus Phtalsäureanhydrid und dem Sulfoharnstoff bei 170 bis 175° entsteht. Bernsteinsäureanhydrid liefert mit Sulfocarbanilid bei 130 bis 135° eine ihrer Zusammensetzung nach noch unbekannte Substanz vom Schmelzp. 226°, Phenylsenföl und wenig Succinanil, bei 150 bis 155° dagegen fast ausschliefslich Succinanil. *Br.*

Alexander Classen. Verfahren zur Darstellung von Jodderivaten des Phenolphtaleïns, D. R.-P. Nr. 85 930, 86 069, 87 785, 88 390 [1]). — Das Phenolphtaleïn läfst sich durch geeignete Behandlung mit Jod in Jodproducte überführen, denen ausgezeichnete antiseptische Wirkungen zukommen. Sie verhindern das Wachsthum der Typhus- und Milzbrandbacillen. Das Tetrajodphenolphtaleïn ist ein vorzügliches Ersatzmittel für Jodoform in der Wundbehandlung, ist absolut ungiftig, sowohl äufserlich wie innerlich angewendet, und durchaus nicht reizend. Diese Jodderivate enthalten sämmtliches Jod in den Benzolkernen, die Hydroxylgruppen sind frei; demnach sind diese Verbindungen starke Säuren und bilden mit Leicht- und Schwermetallen Salze. Zur Herstellung der Jodderivate wird entweder 1. Phenolphtaleïn in alkalischer Lösung, a) mit Jod, Chlorjod, Chlorjodsalzsäure oder analogen Verbindungen, oder b) mit Jodsalzen unter Benutzung eines das Jod in Freiheit setzenden Mittels (wie z. B. der elektrische Strom, Chlor, Brom, Chlorkalk u. s. w.) behandelt und eventuell durch Zusatz von Säuren die Jodverbindungen ausfällt (Pat. Nr. 85 930), oder 2. das in wässerigen Lösungen von borsauren

[1]) Patentschriften 1896, S. 265, 306; Ber. 29, IV, 374, 394, 728, 890.

Salzen, Biboraten, Phosphaten oder Pyrophosphaten gelöste Phenolphtaleïn mit freiem Jod in Jodkalium oder einem anderen Lösungsmittel für Jod oder mit Jodkalium und Jodaten unter Anwendung eines das Jod freimachenden Mittels in Berührung gebracht; hierbei wird in stets saurer Lösung gearbeitet und das Tetrajodphenolphtaleïn scheidet sich sofort ab (Pat. Nr. 86 069) oder 3. Phenolphtaleïn in ammoniakalischer Lösung, wie in einer solchen von der berechneten Menge Barymhydroxyd, wie schliefslich in alkoholischer oder einem anderen, für Phenolphtaleïn geeigneten Lösungsmittel unter Zusatz eines die freiwerdende Jodwasserstoffsäure bindenden Mittels, wie Quecksilberoxyd, sonst wie unter 1. behandelt (Pat. Nr. 88 390). Die Salze der Schwermetalle, des Tetrajodphenolphtaleïns, braune bis braunrothe Pulver, normaler Zusammensetzung, entstehen durch Umsetzung des Natriumsalzes mit den Chloriden oder anderen löslichen Salzen der Schwermetalle. So sind die Salze des Al, Fe, Zn, Pb, Mn, Bi und Hg rein dargestellt worden (Pat. Nr. 87 785). *Y.*

Erwin Rupp. Ueber die perhalogenirten Phtalsäuren und das Hexajodbenzol [1]). — Da die Tetrachlor-o-phtalsäure beim Behandeln mit alkoholischer Salzsäure schon in der Kälte einen Monoäthylester liefert, was dem V. Meyer'schen Esterificirungsgesetz widerspricht (es kann dies eine Folge der leichten Anhydrisirung der Säure sein), so wurden weitere perhalogenirte Phtalsäuren dargestellt und auf ihr Verhalten gegen alkoholische Salzsäure geprüft. *Tetrabromterephtalsäure*, $C_6Br_4\overset{1}{C}OOH\overset{4}{C}OOH$, wurde aus Tetrabromxylol durch Oxydation mit Kaliumpermanganat und Salpetersäure erhalten, indem je 3 g mit 2 g Permanganat und 30 g Salpetersäure (spec. Gewicht 1,15 bis 1,2) sechs bis acht Stunden im Einschmelzrohr auf 180° erhitzt wurden. Die Säure bildet feine Nadeln, die bei ca. 300° unter Zersetzung schmelzen, in kaltem Wasser und Benzol unlöslich, in viel heifsem Wasser, Alkohol, Aether und Eisessig löslich sind. Beim Kochen der Verbindung mit 3 proc. alkoholischer Salzsäure wurde die Säure fast gar nicht verändert, saure oder neutrale Ester konnten höchstens spurenweise entstanden sein. — Eine andere Darstellungsweise der Tetrabromterephtalsäure wurde nach der Patentvorschrift von Juvalta [2]) ausgearbeitet: 5 g Terephtalsäure werden mit 40 g rauchender Schwefelsäure (durch Vermischen von 100 Thln. 80 proc. fester Pyroschwefelsäure mit ca.

---

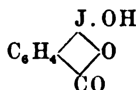
[1]) Ber. 29, 1625—1634. — [2]) Friedländer, Fortschritte der Theerfarbenfabrikation 2, 93.

55 Thln. englischer Schwefelsäure bereitet), 20 g Brom und 0,5 g Jod im Oelbad auf 65° erwärmt. Nach fünf Stunden wird auf 170° und schliefslich auf 200° erwärmt, bis nur noch spurenweise schweflige Säure entweicht. Das entstandene Gemenge von Tetrabromsäure mit niedrigerem Bromirungsproducte und etwas Hexabrombenzol, das durch seine Unlöslichkeit in Alkalien entfernt wird, wurde zur Veresterung der niedrigeren Bromirungsstufen mit methylalkoholischer Schwefelsäure behandelt. Was dann in Soda noch löslich ist (Tetrabromterephtalsäure und saure Ester), wurde aus verdünnter Essigsäure zweimal umkrystallisirt, wodurch reine Tetrabromterephtalsäure gewonnen wurde. *Tetrachlorterephtalsäure*, $C_6Cl_4\overset{1}{C}OOH.\overset{4}{C}OOH$, konnte entweder aus Tetrachlor-p-xylol durch Oxydation mit Permanganat und Salpetersäure, wobei zunächst Tetrachlor-p-toluylsäure entsteht, die durch alkalisches Permanganat vollends zu oxydiren ist, gewonnen werden, oder nach dem Patent von Juvalta (Chloriren der in rauchender Schwefelsäure gelösten Säure bei Gegenwart von etwas Jod erst bei 50°, dann bei 120 und schliefslich bei 180°, wobei auch etwas Hexachlorbenzol entsteht, und Entfernung der Nebenproducte durch Esterificirung). Das *Tetrachlor-p-xylol*, $C_6Cl_4\overset{1}{C}H_3\overset{4}{C}H_3$, wurde durch anhaltendes Einleiten eines Chlorstromes in eine Lösung von 10 g p-Xylol in 100 g Chloroform mit Zusatz von 1 g Eisenpulver bereitet. Es krystallisirt aus Eisessig in farblosen, seideglänzenden Nadeln, ist leicht löslich in Aether, Benzol, heifsem Alkohol und Eisessig und schmilzt bei 218°. Die Tetrachlorterephtalsäure krystallisirt aus heifsem Wasser in strahlig gruppirten, farblosen Prismen, schmilzt bei 279 bis 281° und ist in Alkohol, Aether und Eisessig löslich, fast unlöslich in kaltem Wasser und Benzol. Der Esterificirungsversuch ergab keinen Ester. *Tetrajodterephtalsäure*, $C_6J_4\overset{1}{C}OOH\overset{4}{C}OOH$, wird erhalten, wenn man 5 g Terephtalsäure in 40 g rauchender Schwefelsäure von der oben angegebenen Concentration löst und in die auf 100° erhitzte Lösung portionenweise und unter Rühren 20 g gepulvertes Jod einbringt, dann die Temperatur im Verlauf von vier bis fünf Stunden auf 175° steigert. Das Reactionsproduct besteht aus Tetrajodterephtalsäure, niedrigeren Jodirungsstufen der Terephtalsäure und *Hexajodbenzol*, von dem es durch seine Unlöslichkeit in Lauge getrennt werden kann. Die Rohsäure wurde durch Esterificirung und Krystallisiren aus Eisessig gereinigt. Tetrajodterephtalsäure bildet, aus alkoholischer Lösung krystallisirt, derbe, farblose Prismen,

ist leicht löslich in Alkohol, schwer löslich in Eisessig, Aether, Benzol und siedendem Wasser und schmilzt bei 315 bis 320° unter Zersetzung. — Bei Versuchen, sie unter verschiedenartig variirten Bedingungen durch methylalkoholische Salzsäure zu esterificiren, erwies sie sich als völlig unfähig, Ester zu bilden. — *Hexajodbenzol*, C_6J_6, das als Nebenproduct bei der Darstellung der Tetrajodterephtalsäure entsteht, ist in den meisten Lösungsmitteln unlöslich, kann aber aus siedendem Nitrobenzol umkrystallisirt werden. Es bildet feine, rothbraune Nadeln, die bei 340 bis 350° unter Zersetzung schmelzen. — Zur Darstellung des Hexajodbenzols wird folgendes Verfahren angegeben: 3 g Benzoësäure werden in 30 g rauchender Schwefelsäure gelöst, auf 120° erhitzt, man bringt nach und nach 20 g Jod ein. Nach sechsstündiger Erhitzung auf 180° gieſst man in kaltes Wasser, trocknet und entfernt überschüssiges Jod durch Erhitzen auf dem Wasserbade. Jodirte Benzoësäuren werden durch Alkali in Lösung gebracht und das restirende Hexajodbenzol umkrystallisirt. *Tetrabromisophtalsäure*, $C_6Br_4\overset{1}{COOH}\,\overset{3}{COOH}$, läſst sich durch Oxydation von Tetrabrom-m-xylol mit Permanganat und Salpetersäure, sowie durch Bromirung von Isophtalsäure, die in rauchender Schwefelsäure gelöst ist, darstellen. — Sie krystallisirt aus heiſsem Wasser in farblosen, feinen Nadeln vom Schmelzp. 288 bis 292°, ist löslich in Aether, Eisessig und Methylalkohol, unlöslich in kaltem Wasser und Benzol. — Bei der Esterificirung ergab es sich, daſs Ester höchstens spurenweise gebildet sein konnten. *Tetrachlorisophtalsäure*, $C_6Cl_4\overset{1}{COOH}\,\overset{3}{COOH}$, wurde durch Oxydation von Tetrachlor-m-xylol mit Permanganat und Salpetersäure und Nachoxydation der entstandenen Tetrachlor-m-toluylsäure (Schmelzp. 180 bis 181°) mit alkalischem Permanganat bereitet. — Sie bildet farblose, feine Nadeln, ist leicht löslich in Methyl- und Aethylalkohol, weniger leicht löslich in Aether und Eisessig, fast unlöslich in kaltem Wasser und Benzol und schmilzt bei 267 bis 269°. — Bei einem Veresterungsversuch lieſsen sich Ester nur in Spuren nachweisen. *Tetrajodisophtalsäure*, $C_6J_4\overset{1}{COOH}\,\overset{3}{COOH}$, entsteht neben Hexajodbenzol und niedriger jodirten Isophtalsäuren bei Einwirkung von Jod auf die Lösung der Isophtalsäure in rauchender Schwefelsäure. — Gelbliche Prismen, löslich in Methylalkohol, schwer löslich in Aether, Eisessig und heiſsem Wasser. Sie schmilzt bei 308 bis 312° unter Zersetzung. — Bei Veresterungsversuchen wurde die unveränderte Säure zurückgewonnen. Die

Halogenirung der o-Phtalsäure nach der Vorschrift von Juvalta geht viel glatter vor sich, da die eintretende Anhydrisirung die Abspaltung von Kohlensäure und Bildung von Perhalogenbenzol verhindert und die Erhitzung so lange fortgesetzt werden kann, bis die Halogenirung vollständig ist. — Das so erhaltene *Tetrabrom-o-phtalsäureanhydrid* liefert die Tetrabrom-o-phtalsäure [1]). Diese giebt bei der Esterificirung neben 0,4 Proc. einer nichtsauren Verbindung (wahrscheinlich Dimethylester) 97 Proc. *Tetrabrom-o-phtalsäuremonomethylester.* Dieser krystallisirt in seideglänzenden Schuppen, ist leicht löslich in Benzol, Aether, Methyl- und Aethylalkohol, sintert beim Erhitzen zusammen und schmilzt bei 267°. — *Tetrajod-o-phtalsäureanhydrid*, $C_6J_4(CO)_2O$, das Einwirkungsproduct von Jod auf in rauchender Schwefelsäure gelöste o-Phtalsäure, krystallisirt aus Eisessig in feinen, citronengelben Nadeln, ist in den meisten Lösungsmitteln nahezu unlöslich und schmilzt bei 320 bis 325°. — Durch Kochen mit Natronlauge geht das Anhydrid in das schwer lösliche Natronsalz der *Tetrajod-o-phtalsäure*, $C_6J_4\,\overset{1}{COOH}\,\overset{2}{COOH}$, über. Die Säure ist in Eisessig, Alkohol und Aether sehr schwer löslich und krystallisirt aus Nitrobenzol in derben Nadeln vom Schmelzp. 324 bis 327°. — Bei der Esterificirung entstehen 0,25 Proc. Dimethylester und 81,9 Proc. Monomethylester. — *Tetrajod-o-phtalsäuremonomethylester*, $C_6J_4\,\overset{1}{COOH}\,\overset{2}{COOCH_3}$, bildet schwefelgelbe, glänzende Schuppen, ist leicht löslich in Alkohol, Aether und Benzol und schmilzt unter Zersetzung bei 298°. *H. G.*

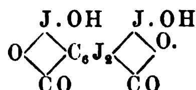
Jacob Lütjens. Ueber das chemische Verhalten und die Oxydation der Tetrajodterephtalsäure und über Trijoddiamidobenzoësäure [2]). — Die o-Jodbenzoësäure giebt leicht eine beständige Jodosoverbindung, während die m- und p-Jodbenzoësäuren unter gleichen Umständen keine Oxydationsproducte liefern. V. Meyer führt diese Erscheinung darauf zurück, dafs die o-Jodosobenzoësäuren in dem Sinne der Formel:



reagiren können. Ein solcher fünfgliedriger Ring kann aber bei Oxydation einer o-o-Dijodbenzoësäure, (J, J) $>CO_2H$, nur einmal zu

[1]) Blümlein, Ber. 17, 2494. — [2]) Ber. 29, 2833—2839.

Stande kommen, so dafs eine solche Säure nur *ein* Sauerstoffatom aufnehmen und das eine Jodatom also intact bleiben würde. Die symmetrische Diamidobenzoësäure, $C_6H_3(CO_2H)(NH_2)(NH_2)$ [1. 3. 5], müfste bei der Jodirung ein Trijodsubstitutionsproduct geben, in welchem zwei Jodatome in der gewünschten Stellung sich befinden. Es wurde zunächst diese *Trijoddiamidobenzoësäure* dargestellt, indem 9 Thle. Jod und 3 Thle. Jodsäure in so viel verdünnter Natronlauge gelöst, dafs die Lösung gerade farblos ist, zu einer schwefelsauren Lösung von 10 Thln. m-m-Diamidobenzoësäure langsam unter starkem Umrühren zufliefsen gelassen wurden. Die gereinigte Säure bildet graue, filzartige Nadeln, welche bei längerem Aufbewahren schwarz und schmierig werden. Da es nicht gelang, die Amidogruppen der Säure zu eliminiren, so wurde die Tetrajodterephtalsäure von Rupp [1]) in Untersuchung genommen. Bei der Oxydation dieser Säure war zu erwarten, dafs dieselbe nur 2 Atome Sauerstoff aufnehmen würde unter Bildung einer Dijodososäure der Formel:



Es wurden zunächst einige Salze und Ester der *Tetrajodterephtalsäure* dargestellt. — Das *Calciumsalz*, $C_6J_4(CO_2)_2Ca + 2H_2O$, ist leicht löslich in Wasser, ebenso das *Strontiumsalz*, $C_6J_4(CO_2)_2Sr + 8H_2O$. Das *Baryumsalz* enthält 4, das *Magnesiumsalz* 6, das *Cadmiumsalz* 4 Mol. Krystallwasser. Das *Kupfersalz* mit 3 Mol. Krystallwasser, bildet blaugrüne, in Wasser schwer lösliche Kryställchen. Der *Methylester*, $C_6J_4(CO_2CH_3)_2$, wird aus dem Silbersalze durch Kochen mit Methyljodid bereitet. Weifse, in Aether sehr schwer lösliche Krystalle, welche bei 310 bis 312° schmelzen. Der *Aethylester* schmilzt bei 262,5°, der *Propylester* bei 239°. Das *Chlorid* der *Säure* ist bemerkenswerth wegen seiner Beständigkeit gegenüber Wasser und selbst Natronlauge. Es schmilzt bei 279°. Die Oxydation der Säure wurde durch Erwärmen derselben mit einem grofsen Ueberschusse von rauchender Schwefelsäure (spec. Gew. 1,5) ausgeführt. Man erhält auf diese Weise ein gelbes Pulver, das durch Umwandlung in das Natriumsalz gereinigt wird. Aus der gelben Lösung fällt durch Einleiten von Kohlensäure die *Dijodosodijodterephtalsäure* als ein citronengelbes, in den gewöhnlichen Mitteln unlösliches Pulver aus. Die neue

---

[1]) Ber. 26, 1625.

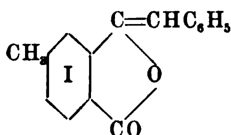
Säure ist in Uebereinstimmung mit den übrigen o-Jodososäuren von äufserst schwacher Acidität. Die Oxydation derselben zu einer Dijodoverbindung ist bisher nicht gelungen. *Hr.*

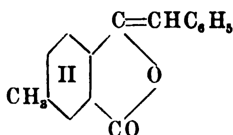
G. Errera und E. Berté. Derivate des Phenolphtaleïns [1]. — *Dinitrophenolphtaleïn* entsteht reichlich beim Eingiefsen von Salpetersäure, specifisches Gewicht 1,45 (15 g), in eine heifse, alkoholische Lösung von Phenolphtaleïn (5 g) und scheidet sich beim Erkalten als krystallinischer Niederschlag aus, der beim Umkrystallisiren aus heifsem Alkohol weifse Nadeln, Schmelzp. 197°, giebt; unlöslich in Wasser, löslich in kaustischen und kohlensauren Alkalien. Ein Tetranitroproduct wurde nicht beobachtet. Ein *Dibromdinitrophenolphtaleïn* bildet sich in ähnlicher Weise aus Tetrabromphenolphtaleïn und Salpetersäure. Es bildete intensiv gelbe, mikroskopische Prismen, Schmelzp. 235 bis 236°; wenig löslich in Alkohol, noch weniger in Benzol und Chloroform, unlöslich in Aether, in wässerigen Alkalien mit orangerother Farbe löslich. Diese Lösung wird durch Erwärmen mit Hydroxylamin nicht verändert. *Diacetdibromdinitrophenolphtaleïn*, aus dem vorigen und Acetanhydrid oder Acetylchlorid, ist ein gelbes, amorphes Pulver, Schmelzp. 145°. Dinitrophenolphtaleïn giebt ein Silbersalz, welches schon in der Kälte mit Jodmethyl reagirt und dabei sowohl den *Monomethyläther* (nicht ganz rein dargestellt), als auch den *Dimethyläther* liefert. Letzterer scheidet sich aus seiner benzolischen Lösung auf Zusatz von Petroläther in gelben Prismen, Schmelzp. 130 bis 132°, krystallisirt aus. Durch Zinn und Salzsäure wurden sowohl das Dinitrophenolphtaleïn als dessen Dimethyläther reducirt. Es gelang aber nicht, die entstandenen Diamidoverbindungen rein zu erhalten, besonders das Reductionsproduct des ersteren war wegen seiner grofsen Zersetzlichkeit nicht zu isoliren. Dagegen liefs sich ein *Dibromdiamidophenolphtaleïn* in Form einer aus benzolischer Lösung durch Petroläther als gelbes Pulver fällbaren Substanz erhalten. Dieselbe löst sich in Alkalien mit tiefblauer Farbe auf. Sie giebt ein dunkelgrün blättrig krystallisirendes Chlorhydrat. *Stl.*

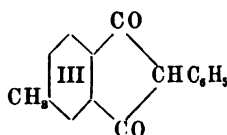
Oscar Blank. Zur Kenntnifs der α-Methylphtalsäure [2]. — Beim Erhitzen von Methylphtalsäureanhydrid mit Phenylessigsäure und etwas Natriumacetat auf 240° während der Dauer von $1^1/_2$ bis 2 Stunden entsteht unter Abspaltung von Kohlensäure und Wasser *Methylbenzalphtalid.* Das erkaltete feste Product wird mit Wasser ausgekocht und aus Alkohol umkrystallisirt. Der erhaltene Körper

[1]) Gazz. chim. ital. 26, I, 264—274. — [2]) Ber. 29, 2376—2381.

schmilzt zwischen 90 und 105° und ist anscheinend ein Gemisch der beiden vorauszusehenden Isomeren. Durch öfteres Umkrystallisiren aus nicht zu kleinen Mengen Alkohol wurden Nadeln vom Schmelzp. 138° und der Zusammensetzung $C_{16}H_{12}O_2$ erhalten. Aus den Mutterlaugen konnte ein einheitliches, scharf schmelzendes Product nicht gewonnen werden. Es konnte in Folge dessen nicht festgestellt werden, welche der beiden möglichen Formeln (I und II) dem höher schmelzenden Product zukommt.







Diese beiden isomeren Phtalide mufsten beim Umlagern in die Diketohydrindenverbindung dieselbe Diketoverbindung liefern (III). Es wurde deshalb das nur einmal umkrystallisirte Methylbenzalphtalid mit Natriummethylatlösung erwärmt. Nach dem Abdestilliren des Methylalkohols wurde das feste dunkelrothe Reactionsproduct in heifsem Wasser gelöst und durch Ansäuern als fast weifser, voluminöser Niederschlag ausgefällt. Aus Alkohol umkrystallisirt, bildet das *Methylphenyldiketohydrinden*, $C_{16}H_{12}O_2$, farblose Nadeln, die bei 118° sintern und bei 131° schmelzen. Es ist in Benzol und Essigester leicht löslich. Aus dem Natriumsalz der Diketoverbindung wurden durch Einwirkung von Methyl- und Aethyljodid, sowie von Benzylchlorid die entsprechenden Alkylverbindungen dargestellt, und zwar schmolz die *Methylverbindung* bei 123,5°, die *Aethylverbindung* bei 91 bis 93°, die *Benzylverbindung* bei 120 bis 121°. — *Methylphenyldiketohydrindenessigsäureester*, $CH_3 . C_6H_3 . (CO)_2 C(C_6H_5) . CH_2 . CO_2 C_2H_5$, mittelst Chloressigsäureester bereitet, krystallisirt aus Alkohol in farblosen Krystallen vom Schmelzp. 95 bis 96°. — *Bismethylphenyldiketohydrinden*, $[CH_3 . C_6H_3(CO)_2 C . C_6H_5]_2$, bildet sich bei längerem Kochen der einfachen Diketoverbindungen, schneller jedoch durch Oxydation derselben mittelst Natriumnitrit und verdünnter Schwefelsäure. Es scheidet sich hierbei aus der alkoholischen Lösung sofort ein dicker, weifser Niederschlag ab, der aus Eisessig in Krystallen vom Schmelzp. 209° anschiefst. Bei Oxydation der Diketoverbindung in alkoholischer Lösung unter Zusatz von Alkali wurde sowohl durch Ferricyankalium als durch Wasserstoffsuperoxyd keine besondere Ausbeute von dem genannten Körper erhalten, dagegen gelingt es leicht, denselben aus dem

Bromsubstitutionsproduct durch Kochen mit Weingeist zu erhalten. — *Methylphenylbromdiketohydrinden*, $CH_3 . C_6H_3(CO)_2CBr . C_6H_5$, bildet sich leicht bei Einwirkung von Brom auf eine Lösung der Diketoverbindung in Chloroform. Der beim Verdampfen erhaltene Syrup verwandelt sich beim Zusatz von Alkohol in eine hellgelbe, krystallinische Masse, welche von allen Lösungsmitteln leicht aufgenommen wird und aus Alkohol in feinen, weifsen Nadeln anschiefst, die an der Luft gelb werden. Sie schmelzen scharf bei 76 bis 77°. — *Anilidomethylphenyldiketohydrinden*, $CH_3 . C_6H_3(CO)_2C . C_6H_5 . NHC_6H_5$, wird beim Erhitzen der Bromverbindung mit Anilin erhalten und bildet goldgelbe Nadeln vom Schmelzp. 169°. — *Methylphenyldiketohydrindendioxim*, $C_{16}H_{14}N_2O_2$, krystallisirt in weifsen, unregelmäfsigen Blättchen und schmilzt bei 204° unter Röthung und Zersetzung. *Hr.*

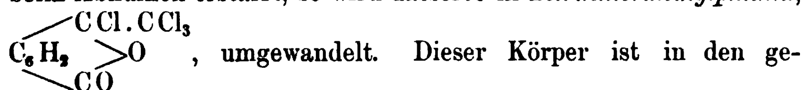
Georg Giebe. Ueber α-Methylphtalid und o-Aethylbenzoësäure[1]). — Die durch directe Reduction der Acetophenoncarbonsäure von Gabriel und Michael[2]) erhaltene o-Aethylbenzoësäure wurde mit besserer Ausbeute aus dem intermediären Reductionsproducte, dem α-Methylphtalid[3]), gewonnen. Zur Darstellung von *α-Methylphtalid*, $C_6H_4\langle{}^{CH-CH_3}_{CO}\rangle O$, wird die rohe Phtalylessigsäure[3]) in Natronlauge gelöst, die filtrirte Lösung mit Salzsäure angesäuert und gekocht, wobei unter Abspaltung von Kohlensäure Acetophenon-o-carbonsäure entsteht. Die alkalisch gemachte Flüssigkeit wird mit 8proc. Natriumamalgam allmählich versetzt und zwei Tage damit stehen gelassen. Dann übersättigt man mit Salzsäure und zieht das Methylphtalid mit Aether aus. Es siedet bei 275° unter 761 mm Druck. Die völlige Reduction des Methylphtalid gelingt, wenn man 10 Thle. desselben mit 2,5 Thln. gelbem Phosphor und 35 Thln. Jodwasserstoffsäure (Siedep. 127°) 60 bis 65 Stunden im Oelbade bei einer Temperatur von etwa 137° erhält. Nach vollendeter Reduction wird die gelbliche Krystallmasse abgesaugt. Zur Reinigung löst man sie in Ammoniak und fällt mit Salzsäure wieder aus. Die so gewonnene *Aethylbenzoësäure* bildet lange, weifse Nadeln, schmilzt bei 68° und siedet bei 259° unter 760 mm Druck. Sie ist mit Wasserdämpfen flüchtig, in Alkohol und Aether leicht, in kaltem Wasser aber schwer löslich, kann aber aus heifsem Wasser umkrystallisirt werden. Folgende Derivate der o-Aethylbenzoësäure wurden dar-

---

[1]) Ber. 29, 2533—2543. — [2]) JB. f. 1877, S. 663. — [3]) Ber. 26, 952.

gestellt: *Kupfersalz*, $(C_9H_9O_2)_2Cu$, feinpulveriger, hellblaugrüner, in Wasser unlöslicher Niederschlag. *Calciumsalz*, $(C_9H_9O_2)_2Ca + 3H_2O$, weifse, mikroskopische Nadeln. Der *o-Aethylbenzoësäureäthylester* siedet bei 231° unter einem Druck von 763 mm. *o-Aethylbenzoylchlorid* ist eine farblose, stechend riechende Flüssigkeit, die bei 219° unter 744,5 mm Druck übergeht. *o-Aethylbenzamid*, aus der vorigen Verbindung durch Schütteln mit wässerigem Ammoniak erhalten, krystallisirt aus heifsem Wasser in langen, weifsen Nadeln, welche bei 151 bis 153° schmelzen. *Aethylbenzureïd*, $C_9H_9O.NH.CO.NH_2$, entsteht aus dem Chlorid beim Erhitzen mit Harnstoff im Oelbade auf 130 bis 140°. Schmelzp. 197 bis 198°. *o-Aethylbenzonitril* bildet ein Oel vom Siedep. 212° und kann aus dem Aethylbenzamid durch Destillation mit Phosphorpentoxyd oder durch Erhitzen der Säure mit Rhodanblei gewonnen werden. *o-Aethylthiobenzamid*, $C_9H_{11}SN$, bildet sich aus dem Nitril beim Erhitzen mit concentrirtem alkoholischen Schwefelammon im Rohr auf 100°. Lange, farblose Nadeln aus Petroläther; Schmelzp. 78 bis 79°. Bei der Nitrirung der o-Aethylbenzoësäure durch ein Gemisch von concentrirter Salpetersäure und concentrirter Schwefelsäure bei guter Kühlung bilden sich zwei isomere *Nitro-o-äthylbenzoësäuren*, welche durch fractionirte Krystallisation aus siedendem Wasser oder Chloroform getrennt werden konnten. Es hat sich gezeigt, dafs die Salze der höher schmelzenden Nitrosäure im Allgemeinen, ebenso wie die freie Säure, schwerer löslich sind und zwar derart, dafs die Kupfersalze, zweckmäfsiger die Silbersalze, zur Trennung der Isomeren benutzt werden können. Durch Oxydation mit Salpetersäure im Rohr bei 150° werden beide Isomere in die asymmetrische, sogenannte β-Nitrophtalsäure vom Schmelzp. 161° übergeführt, woraus hervorgeht, dafs die substituirenden Gruppen nicht benachbarte Stellung haben können. Von den beiden in Betracht kommenden Formeln $C_6H_3(CO_2H)(C_2H_5)(NO_2)$ [1, 2, 5] und [1, 2, 4] ist die erste für die bei 164° schmelzende, die zweite für die bei 126° schmelzende Säure zu wählen, da die höher schmelzende in die m-Amido-o-äthylbenzoësäure übergeführt werden konnte. Beide Nitrosäuren lassen sich, entsprechend dem Gesetz von V. Meyer, leicht verestern. Die Ester sind ölige Flüssigkeiten, welche bei etwa 290° unter theilweiser Zersetzung übergehen. — Zur Reduction werden die Nitrosäuren in ein Gemisch von Zinn und Salzsäure eingetragen, die Lösung mit Schwefelwasserstoff entzinnt und im Vacuum eingedampft, worauf das Hydrochlorid der Amidosäure beim Erkalten auskrystallisirt.

Die aus der Nitrosäure vom Schmelzp. 164° gewonnene Amidosäure krystallisirt aus heifsem Wasser in farblosen, an der Luft sich bräunenden Nadeln vom Schmelzp. 179 bis 180°. Sie bildet sowohl mit Basen als Säuren Salze. Beim Destilliren der Säure mit überschüssigem Baryumhydrat ging eine ölige Base über, welche sich als p-Amidoäthylbenzol erwies, denn sie lieferte eine acetylirte Verbindung vom Schmelzp. 93 bis 95°. Demnach ist die Säure *m-Amido-o-äthylbenzoësäure*, $C_6H_3(CO_2H)(C_2H_5)(NH_2)$ [1, 2, 5]. Die aus der Nitrosäure vom Schmelzpunkt 126° entstehende Amidosäure besitzt denselben Schmelzpunkt wie die vorher erwähnte. Dagegen sind ihre Löslichkeitsverhältnisse etwas andere. Sie bildet im Gegensatze zur erst erwähnten Amidosäure ein schwer lösliches Sulfat, welches beim Vermischen der wässerigen Lösungen ihres salzsauren Salzes mit verdünnter Schwefelsäure oder einem schwefelsauren Salz als feines Pulver auskrystallisirt. Die Constitution kann nur die einer *p-Amido-o-äthylbenzoësäure*, $C_6H_3(CO_2H)(C_2H_5)(NH_2)$ [1, 2, 4] sein. Bei einem Versuche, die Nitroäthylbenzoësäuren nach der Methode von Curtius[1]) mittelst Hydrazinhydrat in Amidoäthylbenzol zu verwandeln, wurde an Stelle des erwarteten monosubstituirten Hydrazins das *Di-p-nitro-o-äthylbenzoylhydrazin*, $[NH.CO.C_6H_3.NO_2.C_2H_5]_2$, als eine weifse, lockere Masse erhalten, die in Aethylalkohol schwer löslich, bei 245 bis 245,5° unter Gasentwickelung schmilzt. Das α-Methylphtalid kann als das Anhydrid der *α-Oxy-o-äthylbenzoësäure*, $CO_2H.C_6H_4.CH(OH).CH_3$, angesehen werden, welche sich in Form feiner Kryställchen abscheidet, wenn die eiskalte Lösung des Methylphtalids in Natronlauge mit verdünnter kalter Salzsäure versetzt wird. Nach dem Trocknen an der Luft bildet die Ausscheidung ein weifses Pulver, welches sich unter Wasserabgabe allmählich verflüssigt und in Methylphtalid zurückverwandelt. Der Eintritt der Methylgruppe in die Molekel des Phtalids verändert den Charakter dieser so reactionsfähigen Verbindung sehr erheblich. Wird durch das auf 200° erhitzte Methylphtalid längere Zeit ein Chlorstrom geleitet, bis eine entnommene Probe beim Abkühlen erstarrt, so wird dasselbe in *Tetrachlormethylphtalid*,



wöhnlichen Mitteln leicht löslich, unlöslich in Wasser und kann aus 50 proc. Essigsäure umkrystallisirt werden. Er schmilzt bei

[1]) Ber. 27, 778.

90 bis 91°, und wird bei andauerndem Kochen mit Alkalien in Chloroform und Phtalsäure gespalten. Diese Tetrachlorverbindung entsteht auch bei Einwirkung von Chlor auf o-Aethylbenzoësäure. — Leichter als in den fünfgliederigen Ring können in den Benzolkern des Methylphtalids Substituenten eingeführt werden. Wird Methylphtalid in der vierfachen Menge entrötheter, rauchender Salpetersäure gelöst und unter Kühlung die gleiche Menge concentrirter Schwefelsäure zugegeben, so liefert nach längerem Stehen eine entnommene Probe auf Zusatz von Wasser ein schnell und völlig erstarrendes Oel. Alsdann giefst man die Lösung in Wasser und krystallisirt die Fällung aus Alkohol um. Das *Methyl-m-nitrophtalid*, $C_9H_7O_4N$, bildet kleine, gelbliche Nadeln, die bei 104° nach vorherigem Zusammensintern schmelzen. Die Constitution der Verbindung ergiebt sich aus der Beobachtung, dafs sie mit Phosphor und Jodwasserstoff zu der oben erwähnten m-Amido-o-äthylbenzoësäure reducirt wird. *Methyl-m-amidophtalid*, $C_9H_9O_2N$, wird durch Reduction des Methylnitrophtalid mit Zinn und Salzsäure erhalten. Es besteht aus langen, weifsen Nadeln, die bei 126 bis 127° schmelzen und in den gewöhnlichen organischen Mitteln, sowie in Säuren und Alkalien löslich sind. Das Hydrochlorid ist schwer löslich, das Goldsalz fällt ölig aus und ein Chloroplatinat ist schwer zu gewinnen. *Hr.*

P. Moro. Untersuchungen über die 1,5-Naphtalindicarbonsäure und ihre Derivate[1]. — Die *1,5-Naphtalindicarbonsäure* ist schon von Tissot aus ihrem Nitril dargestellt worden, das aus dem 1,5-Naphtylendiamin erhalten war, aber nicht im reinen Zustande. Auf demselben Wege hat Verfasser sie bereitet. Die Ueberführung des Naphtylendiamins in das Nitril geschah genau nach dem Verfahren von Sandmeyer. Das *Nitril*, $C_{10}H_6(CN)_2$, wird am besten gereinigt durch Sublimation und darauf folgendes Umkrystallisiren aus warmem Alkohol unter Zusatz von Thierkohle. Es wird so in vollkommen farblosen Nadeln vom Schmelzp. 266 bis 267° (corr.) erhalten. Zur Ueberführung in die Dicarbonsäure eignet sich am besten alkoholische Kalilösung. 50 g rohes Nitril werden mit 200 g Kalihydrat, 1 Liter Alkohol und 150 g Wasser drei Tage lang gekocht, der Alkohol abdestillirt, der Rückstand in Wasser aufgenommen und mit Salzsäure gefällt, der braune Niederschlag in Ammoniak gelöst, mit Thierkohle gekocht, die Lösung bis zur Salzhaut abgedampft, in verdünnter Sodalösung gelöst und mit Salzsäure gefällt. Durch

[1] Gazz. chim. ital. **26**, I, 89—116.

eventuelle Wiederholung dieses Verfahrens wird die Säure vollkommen weiſs erhalten. Obwohl das reine Nitril 100 Proc. Säure ergiebt, das unreine nur 24 Proc., ist letzteres doch vorzuziehen, weil die Reinigung des Nitrils mit groſsen Verlusten verbunden ist. Die *1,5-Naphtalindicarbonsäure*, $C_{10}H_6(COOH)_2$, ist anscheinend umschmelzbar und in allen Lösungsmitteln so gut wie unlöslich. Das *Ammoniumsalz*, $C_{10}H_6(COONH_4)_2$, bildet bräunliche Prismen, seine Lösung giebt mit Silbernitrat einen weiſsen, in warmem Wasser unlöslichen Niederschlag des *Silbersalzes*, $C_{10}H_6(COOHg)_2$. Das *Calciumsalz*, $C_{10}H_6(CO_2)_2Ca + H_2O$, und das *Baryumsalz*, $C_{10}H_6(CO_2)_2Ba + 3^1/_2 H_2O$, wurden durch Erwärmen der Säure mit Wasser und den Carbonaten dargestellt, krystallisiren in Prismen und sind in Wasser und Alkohol löslich. Der *Methylester*, $C_{10}H_6(CO_2CH_3)_2$, mittelst Methylalkohol und Salzsäuregas dargestellt, krystallisirt aus Methylalkohol in hellbraunen Blättchen vom Schmelzp. 114 bis 115° (corr.). Der *Aethylester*, $C_{10}H_6(CO_2C_2H_5)_2$, wurde aus dem Silbersalz durch fünfstündiges Erwärmen mit Jodäthyl und absolutem Alkohol dargestellt; er bildet farblose Nadeln vom Schmelzp. 123 bis 124° (corr.). Das *Chlorid*, $C_{10}H_6(COCl)_2$, wird am besten aus 1 Mol. Säure und 2 Mol. Phosphorchlorid im geschlossenen Rohre dargestellt. Nach dem Abdestilliren des Phosphoroxychlorids aus Chloroform krystallisirt, bildet es weiſse, bei 155 bis 156° schmelzende Nadeln. Beim Erwärmen mit überschüssigem Phenol auf dem Wasserbade liefert es *Phenylester*, $C_{10}H_6(COOC_6H_5)_2$, der aus Benzol umkrystallisirt bei 198 bis 199° (corr.) schmilzt und sich leicht in Aether, Benzol und Ligroin, wenig in Alkohol löst. — Die Versuche zur Darstellung des *Amids der 1,5-Naphtalindicarbonsäure* durch Destillation ihres Ammoniumsalzes oder Erhitzen desselben im Rohre auf 230° führten zu einem Gemisch, das in Alkalien und Ammoniak zum Theil löslich war. Der unlösliche Theil bestand aus dem Nitril der Säure, der lösliche wurde durch Ansäuern mit Salzsäure als weiſser, krystallinischer Niederschlag erhalten, der aus Alkohol in weiſsen Nadeln krystallisirte. Der Körper löst sich auch in Chloroform, Aether, Benzol, nicht in Ligroin und zersetzt sich bei 240°. Die Analyse desselben, sowie seines *Silbersalzes* (krystallinisches Pulver), *Calciumsalzes* (gelbe Blättchen) und *Baryumsalzes* (gelbe Krystallwärzchen) führte zu keiner bestimmten Entscheidung über die Formel. Dagegen wurde das Amid $C_{10}H_6(CONH_2)_2$ durch Erwärmen des Chlorids mit überschüssigem Ammoniumcarbonat und Auswaschen des Productes mit Wasser, dann mit kochendem Alkohol als weiſses,

amorphes, in allen gewöhnlichen Lösungsmitteln (aufser concentrirter Salzsäure) unlösliches Pulver erhalten. *Trinitro-1,5-naphtalindicarbonsäure*, $C_{10}H_3(NO_2)_3(COOH)_2$, wird erhalten, indem man in eine auf dem Wasserbade erwärmte Mischung von 15 g rauchender Salpetersäure und 23 g „krystallisirter Schwefelsäure [1]“ 2 g fein gepulverte Naphtalindicarbonsäure innerhalb anderthalb Stunden in kleinen Portionen einträgt (in der Kälte tritt keine Einwirkung ein). Man giefst dann in Wasser, wäscht den Niederschlag aus, zieht mit Aether aus, verdunstet den Aether fast vollständig und fällt nochmals mit Wasser. Die Trinitrosäure löst sich leicht in Aether, Methyl- und Aethylalkohol, Essigsäure; viel weniger in Benzol, Chloroform und kochendem Wasser. Sie krystallisirt aus diesen Solventien ziemlich schwer. Beim Erhitzen zersetzt sie sich. Der *Aethylester*, $C_{10}H_3(NO_2)_3(COOC_2H_5)_2$, in der gewöhnlichen Weise bereitet, bildet braune Wärzchen vom Schmelzp. 152 bis 153° (corr.). Das *Baryumsalz*, $C_{10}H_3(NO_2)_3(COO)_2Ba + 2H_2O$, krystallisirt aus Wasser in gelblichbraunen Nadeln. *Dinitro-1,5-naphtalindicarbonsäure*, $C_{10}H_4(NO_2)_2(COOH)_2$, wurde erhalten durch allmähliches Eintragen der Säure in kochende rauchende Salpetersäure; die durch Wasser ölförmig abgeschiedene Nitrosäure wurde mit Aether extrahirt und krystallisirte beim Abkühlen des Aetherrückstandes in einer Kältemischung. Beim Erhitzen zersetzt sie sich. Der *Aethylester*, $C_{10}H_4(NO_2)_2(COOC_2H_5)_2$, krystallisirt aus Alkohol in weifsen Blättchen, die bei 160° unter Zersetzung zu schmelzen anfangen; der *Methylester*, $C_{10}H_4(NO_2)_2(COOCH_3)_2$, in braunen Prismen, die unter Zersetzung bei 210 bis 215° schmelzen. Das *Ammoniumsalz* bildete eine harzartige, braune Masse. Das *Calciumsalz*, $C_{10}H_4(NO_2)_2(COO)_2Ca + 4\frac{1}{2}H_2O$, wurde aus der Säure durch Kochen mit Wasser und kohlensaurem Kalk bereitet; es krystallisirt in dunkelgelben Prismen. Eine *isomere Dinitrodicarbonsäure* entsteht beim Eintragen des Amids der Säure in kochende rauchende Salpetersäure. Sie bildet gelbliche Prismen, die sich in Alkohol leicht, ziemlich in Benzol lösen und beim Erhitzen zersetzen. Der *Aethylester*, $C_{10}H_{14}N_2O_8$, schmilzt bei 253 bis 254° (corr.) unter Zersetzung. — Kaliumpermanganat wirkt in der Kälte auf 1,5-Naphtalindicarbonsäure kaum ein; in der Wärme entsteht in sehr geringer Menge eine Säure, die aus der verdunsteten ätherischen Lösung in concentrisch gruppirten Nadeln krystallisirt, sich in Wasser äufserst leicht löst und zwischen 184 und 205° schmilzt. Sie wurde nicht näher unter-

---

[1] Vielleicht ist Pyroschwefelsäure gemeint. *S.*

sucht. *Tetrahydro-1,5-naphtalindicarbonsäure*, $C_{10}H_{10}(COOH)_2$ [1]), wurde erhalten durch dreitägiges Kochen einer alkalischen Lösung von 5 g Dicarbonsäure mit (allmählich zugefügten) 500 g 4 proc. Natriumamalgam. Es ist zweckmäfsig, schon während der Reduction die Flüssigkeit mit Salzsäure zu neutralisiren. Die neutralisirte Lösung bleibt zur Abscheidung der Kieselsäure über Nacht stehen und wird dann mit Salzsäure gefällt. Die Tetrahydrosäure krystallisirt aus heifsem Wasser in Haufen schlecht ausgebildeter Nadeln vom Schmelzp. 238° (corr.). Das *Calciumsalz*, $C_{10}H_{10}(COO)_2Ca + 2H_2O$, ist in Wasser äufserst leicht löslich; beim Verdunsten der Lösung hinterbleibt es als braune, harzähnliche Masse, die jedoch beim Wiedererwärmen langsam krystallisirt und nun aus glänzenden, fast weifsen Blättchen besteht. Das *Baryumsalz*, $C_{10}H_{10}(COO)_2Ba + H_2O$, verhält sich wie das Calciumsalz und ist noch leichter in Wasser löslich. Das *Ammoniumsalz* wurde nur amorph erhalten. Der *Aethyl*- und *Methylester* bleiben auch in einer Kältemischung ölförmig. — Bei achtstündigem Erhitzen der Naphtalindisulfosäure (5 g) mit krystallisirter [2]) Schwefelsäure (12,5 g) im Rohre auf 190 bis 200° bleibt nur wenig ungelöst. Beim Oeffnen des Rohres zeigt sich starker Druck und Geruch nach schwefliger Säure. Durch Behandlung des mit Eiswasser verdünnten schwarzen Röhreninhaltes mit Baryumcarbonat und Eindampfen bis fast zur Trockne wurde ein sehr leicht lösliches *Baryumsalz* der *Monosulfo-1,5-naphtalindicarbonsäure*, $C_{12}H_6SO_7Ba + 2H_2O$, als krystallinische Masse erhalten. Die freie Säure bildet eine gelbe, krystallinische, zerfliefsliche Masse, die bei 275° noch nicht schmilzt, vielmehr sich zu zersetzen anfängt. *S.*

Farbenfabriken vorm. F. Bayer u. Co. in Elberfeld. Verfahren zur Darstellung von α_1-β_4-Dioxynaphtalin-β_1-carbonsäure [3]). — Die aus Oxynaphtoëdisulfosäure durch Verschmelzen mit 3 bis 4 Thln. Alkali bei 260 bis 290° gewonnene Dioxynaphtoëmonosulfosäure liefert beim Kochen mit etwa 5 Thln. 15- bis 20 proc. Salzsäure am Rückflufskühler während 10 bis 12 Stunden eine neue *Dioxynaphtalincarbonsäure* vom Schmelzp. 222°, welche zur Herstellung von Farbstoffen Verwendung finden kann. *Sd.*

R. Moehlau und F. Kriebel. Ueber 1,2-Dioxy-3-naphtoësäure [4]). — Zur Darstellung der *1,2-Dioxy-3-naphtoësäure* gingen die Verfasser von der *Naphtalin-α-1-azo-2-oxy-3-naphtoësäure*,

---

[1]) In der Aufstellung der Analyse finden sich Druckfehler. — [2]) Pyrosäure? — [3]) Ber. 29, Ref. 1193; D. R.-P. Nr. 89539. — [4]) Ber. 28, 3089—3096.

$C_{10}H_5(-N_2C_{10}H_7, -OH, -COOH)$ [1] [2] [3], aus, welche sie auf folgende Weise gewannen: 50 g salzsaures α-Naphtylamin wurde in 1 Liter Wasser gelöst, mit 40,3 g Salzsäure vom spec. Gew. 1,19 versetzt, mit 20,76 g in wenig Wasser gelöstem Natriumnitrit von 92 Proc. unter Eiskühlung vermischt, die filtrirte Diazolösung in eine Lösung von 52,37 g β-Oxynaphtoësäure vom Schmelzp. 216° und 14,77 g Soda in 3 Liter Wasser eingetragen und das gebildete Natriumsalz mit verdünnter Schwefelsäure in der Wärme zersetzt. Die so dargestellte *Naphtalin-α-1-azo-2-oxy-3-naphtoësäure* bildet, aus Eisessig krystallisirt, rhombische Krystalle von prismatischem Habitus und ist in dünnen Schichten tief blutroth durchsichtig, in dickeren Schichten völlig undurchsichtig. Die Oberflächenfarbe ist messinggelb mit einer schwachen Neigung ins Grünliche. Sie beginnt sich bei 182° zu zersetzen und löst sich kaum in Wasser, schwer in Aether, Methyl- und Aethylalkohol und Aceton, leicht in Benzol, Toluol und Eisessig. In concentrirter Schwefelsäure löst sie sich mit blauer Farbe. Sie färbt metallische Beizen an; ihre Esterificirung gelang nicht. Durch Reduction mit salzsaurer Zinnsalzlösung wurde sie in die *1-Amido-2-oxy-3-naphtoësäure*, $C_{10}H_5(-NH_2, -OH, -COOH)$ [1] [2] [3], übergeführt, welche glänzende, gelbe, rhombische, bei 205,5°, ohne zu schmelzen, sich zersetzende, in heifsem Wasser, Benzol, Toluol und Chloroform schwer, in Aceton, Aether, Aethyl- und Methylalkohol leicht lösliche Krystalle von prismatischem Habitus darstellt. Ihre alkoholische Lösung giebt mit wenig verdünntem Eisenchlorid eine auf weiteren Zusatz davon verschwindende violette Färbung. In concentrirter Schwefelsäure löst sie sich mit grüner Farbe. Beim Erhitzen mit verdünnter Schwefelsäure spaltet die Amidosäure Ammoniak ab und geht in *1,2-Dioxy-3-naphtoësäure*, $C_{10}H_5(-OH, -OH, -COOH)$ [1] [2] [3], über, welche in glänzenden, hellgelben, unter Kohlensäureentwickelung bei 220,5° schmelzenden, in heifsem Wasser, Benzol, Toluol und Chloroform schwer, in Aceton, Aether, Methyl- und Aethylalkohol und Eisessig leicht löslichen Tafeln krystallisirt. Eisenchlorid färbt die alkoholische Lösung der Säure erst grün, dann roth, die wässerige oder verdünnte alkoholische Lösung sofort roth. In concentrirter Schwefelsäure ist die Säure mit gelber Farbe löslich, welche sich alsbald in Grün verwandelt. Ihre alkoholische Lösung reducirt Silberlösung in der Kälte, Fehling'sche Lösung in der Wärme. Die ammoniakalische Lösung färbt sich bei Luftzutritt tief braun. Mit Diazoverbindungen ist die Säure nicht

combinirbar, und sie erweist sich durch diese Eigenschaften als völlig identisch mit der durch Einwirkung von Kohlensäure auf β-Naphtohydrochinonalkali bei 130 bis 150° entstehenden β-Naphtohydrochinoncarbonsäure. Der *Dioxynaphtoësäure-Aethyläther*, $C_{10}H_5(OH)_2COOC_2H_5$, durch siebenstündiges Kochen der Säure (1 Thl.) mit absolutem Alkohol (20 Thln.) und concentrirter Schwefelsäure (2 Thln.) dargestellt, krystallisirt aus Aether in langen, gelben, rhombischen, bei 84 bis 84,5° schmelzenden, in Wasser schwer, in allen organischen Lösungsmitteln aber, mit Ausnahme von Petroläther, leicht löslichen Prismen. Seine alkoholische Lösung wird durch Eisenchlorid erst grün, dann roth gefärbt, in concentrirter Schwefelsäure löst er sich mit gelber, in Grün übergehender Farbe. Der durch sechsstündiges Erhitzen der Säure (1 Thl.) mit wasserfreiem Methylalkohol (14 Thln.) und concentrirter Schwefelsäure ($2^1/_2$ Thln.) gewonnene *Dioxynaphtoësäure-Methyläther*, $C_{10}H_5(OH)_2COOCH_3$, bildet gelbe, sehr feine, verfilzte Nadeln oder gelbe, unregelmäfsig umgrenzte Blätter, und schmilzt bei 95 bis 96°. Gradenwitz[1]), der ihn zuerst aus dem Amidooxynaphtoësäure-Methyläther dargestellt, giebt seinen Schmelzpunkt bei 99° an. Die durch einstündiges Erhitzen der Säure (5 g) mit entwässertem Natriumcarbonat (5 g) und Essigsäureanhydrid (50 g) erhaltene *Diacetyldioxynaphtoësäure*, $C_{10}H_5(OCH_3CO)_2COOH$, krystallisirt in fast farblosen, einen Stich ins Gelbe zeigenden, unter Kohlensäureentwickelung bei 206,5 bis 207° schmelzenden, in Aether, Benzol und Toluol schwer, in Methyl- und Aethylalkohol, Chloroform und Eisessig leicht löslichen Nadeln. In concentrirter Schwefelsäure löst sie sich mit gelber, in Grün übergehender Farbe; Eisenchlorid färbt die alkoholische Lösung grün. Durch Salpetersäure vom spec. Gew. 1,2 wird die 1,2-Dioxy-3-naphtoësäure zu *β-Naphtochinon-3-carbonsäure*, $C_{10}H_5(\underset{[1]}{=O}, \underset{[2]}{=O}, \underset{[3]}{-COOH})$, oxydirt, welche aus Eisessig in orangerothen, monoklinen, unter Kohlensäureentwickelung sich bei 154° zersetzenden, in heifsem Wasser, Alkohol, Aether und Chloroform schwer, in Aceton, Eisessig, Methylalkohol, heifsem Benzol und Toluol leicht löslichen Prismen krystallisirt erhalten wird. In concentrirter Schwefelsäure löst sie sich mit dunkelgelber Farbe. Ihre alkoholische Lösung wird durch Eisenchlorid roth gefärbt. Durch salzsaures Phenylhydrazin wird die Chinonsäure in Eisessiglösung unter Stickstoffentwickelung und Benzolbildung wieder in die Dioxynaphtoësäure zurückverwandelt. Der zuerst von Gradenwitz[2])

[1]) Ber. 27, 2623. — [2]) Daselbst.

aus dem Amidooxynaphtoësäure-Methyläther dargestellte *β-Naphtochinoncarbonsäure-Methyläther*, $C_{10}H_5-O_2-COOCH_3$, wurde durch Oxydation von Dioxynaphtoësäure-Methyläther mit Salpetersäure vom spec. Gew. 1,2 in orangerothen, flachen, in Wasser schwer, in allen organischen Lösungsmitteln leicht löslichen Nadeln gewonnen. Er schmilzt bei 139 bis 140°, nachdem bereits von 121° an Zersetzung eingetreten ist. In concentrirter Schwefelsäure löst er sich mit dunkelgelber Farbe. Eisenchlorid färbt seine alkoholische Lösung roth. *Wt*,

Baseler chemische Fabrik Bindschedler in Basel. Verfahren zur Darstellung von α_1-β_4-Dioxy-β-naphtoë-α_2-sulfosäure [1]). — Entgegen früheren Angaben gelingt es durch Verschmelzen der α-Oxynaphtoëdisulfosäure mit Alkalien bei 180 bis 190° eine neue *Dioxynaphtoëmonosulfosäure* zu erhalten. Die neue Säure bildet sowohl saure als neutrale Salze. Das saure Natronsalz ist in kaltem Wasser ziemlich leicht, in heifsem leicht löslich; die Lösungen sind farblos und zeigen keine Fluorescenz. Das neutrale Natronsalz wird mittelst Kochsalz aus seinen Lösungen in Form seideglänzender Nädelchen ausgeschieden; seine alkalischen Lösungen fluoresciren schön blau. Mit Diazoverbindungen gepaart liefert die Säure blaustichige Farbstoffe von grofser Klarheit. *Sd.*

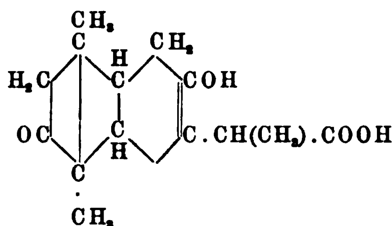
D. Lo Monaco. Sull' azione fisiologica di alcuni derivati della santonina [2]). — Es wurden Versuche über die *physiologische Wirkung* der beiden *Hyposantonine*, der beiden *Desmotroposantonine*, der *rechtssantonigen Säure*, der *linkssantonigen Säure*, der *racemosantonigen Säure* und der *desmotroposantonigen Säure* angestellt. *Ld.*

A. Andreocci. Sopra un prodotto di addizione della santonina coll' acido nitrico. Azione dell' acido nitrico sulla desmotroposantonina [3]). — Wird *Santonin* in Salpetersäure vom spec. Gew. 1,4 gelöst, so entsteht eine krystallisirende Verbindung, die sich beim Erwärmen, sowie beim Behandeln mit Wasser in Santonin und Salpetersäure zerlegt. Wenn man *Desmotroposantonin* in Salzsäure vom spec. Gew. 1,25 löst, so entsteht ein *Mononitrodesmotroposantonin* in gelben Krystallen, welches den Charakter der Nitrophenole hat. Läfst man auf Desmotroposantonin Salpetersäure vom spec. Gew. 1,4 einwirken, so entsteht ein *Nitrooxydesmotroposantonin*; bei der Einwirkung warmer Salpetersäure entsteht eine in gelben Nadeln krystallisirende Substanz, die mit Phenylhydrazin ein Hydrazon liefert. *Ld.*

---

[1]) Patentbl. 2, 72; D. R.-P. Nr. 84653 vom 18. Jan. 1894. — [2]) Accad. dei Lincei Rend. [5] 5, 279—283 u. 366—374, 410. — [3]) Daselbst, S. 309—313.

L. Francesconi. Sulla costituzione dei derivati per ossidazione dell' acido santonico [1]). — Die *Santonsäure* liefert bei der Oxydation mit Permanganat eine vierbasische Säure, $C_{13}H_{18}O_8$, welche ein Monoanhydrid und ein Dianhydrid giebt; diese beiden gehen unter Wasseraufnahme in eine isomere vierbasische Säure über, welche ein Dianhydrid giebt, das beim Erwärmen in das obige Dianhydrid übergeht. Die beiden vierbasischen Säuren reduciren nicht Permanganat, verbinden sich nicht mit Phenylhydrazin und Hydroxylamin, sie nehmen kein Brom auf und werden deshalb als Cyklomethylensäuren angesehen. Die durch Oxydation der Santonsäure erhaltene Säure zerfällt beim Erhitzen mit Aetznatron in Kohlensäure, Wasserstoff, Essigsäure und zwei isomere dreibasische Säuren, von denen eine rechtsdrehend, die andere inactiv ist. Wird die Temperatur beim Schmelzen mit Aetznatron auf 380 bis 400° gesteigert, so entsteht ein nach Pfefferminze riechendes Keton, $C_8H_{14}O$, das optisch inactiv und cyklisch ist und durch Jodwasserstoff und Phosphor zu einem Kohlenwasserstoff, C_8H_{16}, reducirt wird, welcher für das bisher unbekannte *Hexahydroäthylbenzol* gehalten wird. Beim Erhitzen auf 190 bis 200° verwandelt sich die durch Oxydation der Santonsäure erhaltene Säure in das Monoanhydrid, bei 260 bis 280° verliert sie Kohlendioxyd und geht in das Anhydrid einer zweibasischen Ketonsäure über; die Ketonsäure hat die Formel $C_{12}H_{16}O_5$. Nach allen diesen Reactionen giebt Francesconi der Santonsäure folgende Formel:



Ld.

G. Grassi-Cristaldi [2]) veröffentlichte eine Untersuchung über die untersantonige Säure und ihre Zersetzungsproducte. — Er erhielt die *untersantonige Säure*, $C_{15}H_{20}O_2$, durch Reduction von Isohyposantonin mit granulirtem Zink in essigsaurer Lösung. Dieselbe krystallisirt aus verdünntem Alkohol in Nädelchen oder durchsichtigen, kleinen Prismen, welche ohne Zersetzung bei 95,5° schmelzen, in Wasser sehr wenig, in Alkohol, Aether, Benzol,

[1]) Accad. dei Lincei Rend. [5] 5, 214—222. — [2]) Gazz. chim. ital. 26, I, 451.

Essigsäure und den übrigen üblichen Lösungsmitteln sehr leicht löslich sind. Auch in den Alkalien und kohlensauren Alkalien ist die untersantonige Säure äufserst leicht löslich und wird zum Unterschiede von den santonigen und dihydrosantonigen Säuren aus diesen Lösungen durch Kohlensäure nicht wieder ausgefällt. Das *Baryumsalz*, $(C_{15}H_{19}O_2)_2Ba.2H_2O$, krystallisirt in schönen, weifsen, seideglänzenden Nädelchen. Das *Silbersalz*, $C_{15}H_{19}O_2Ag$, wird als flockiger, allmählich körnig werdender Niederschlag erhalten. Der *Methyläther*, $C_{15}H_{19}O_2(CH_3)$, durch Behandeln des Silbersalzes mit Jodmethyl dargestellt, bildet glänzende, prismatische, bei 43° ohne Zersetzung schmelzende, in Wasser nicht, in den üblichen organischen Lösungsmitteln lösliche Krystalle, welche das polarisirte Licht rechts drehen. Beim Erhitzen der untersantonigen Säure mit Kalihydrat im Ueberschufs auf 200 bis 300° erhält man als Product ein Gemisch von Dihydrodimethylnaphtalin und Dimethylnaphtalin. *Wt.*

Säuren mit 5 und mehr Sauerstoffatomen.

Heinrich Schott. Ueber Mono- und Diphenacetylmalonsäureester und das Verhalten der Acylmalonsäureester gegen Phenylhydrazin [1]. — Durch Einwirkung von Phenacetylchlorid, $C_6H_5.CH_2.COCl$, auf alkoholfreien Natriummalonsäureester wurden die beiden bisher unbekannten phenacetylsubstituirten Malonsäureester dargestellt. Als zum Zweck der Trennung dieser Verbindungen die Phenylhydrazone bereitet werden sollten, zeigte es sich, dafs Phenylhydrazin Spaltungen der Ester bewerkstelligt, welche auch bei anderen Acylmalonsäureestern verfolgt wurden. Bei Einwirkung von Phenacetylchlorid, nach dem Verfahren von Anschütz und Berus [2]) bereitet, auf äquimolekulare Mengen von Natriummalonsäureester in absolut ätherischer Lösung wurde nach Entfernung des Chlornatriums durch Wasser und Abdestilliren des Aethers in bekannter Weise ein Oel erhalten, aus welchem noch vorhandener unzersetzter Malonsäureester im Vacuum abdestillirt wurde. Hierbei bleibt ein tief braunroth gefärbtes Oel zurück, aus welchem beim Stehen sich geringe Mengen eines nicht näher untersuchten, festen, krystallinischen Körpers von der Zusammensetzung $C_{12}H_{10}O_3$ und dem Schmelzp. 114 bis 117° absetzten. Das Oel ist ein Gemenge der beiden Phenacetylsubstitutionsproducte des Malonsäureesters, da die Reaction nicht nur im

[1]) Ber. 29, 1985—1996. — [2]) JB. f. 1887, S. 2017.

Sinne der Bildung des Monosubstitutionsderivates verläuft, sondern auch ein Theil dieses letzteren sich mit noch unveränderter Natriumverbindung in Malonsäureester und gelb gefärbten Natriumacylmalonsäureester umsetzt, welcher mit noch vorhandenem Chlorid unter Verschwinden der gelben Färbung Diacylmalonsäureester liefert. Die Trennung der Hauptbestandtheile des rohen Oeles gelingt mittelst verdünnter Natronlauge unter sorgfältiger Eiskühlung. Es entsteht eine tief gelbe Lösung, die von der ätherischen Schicht getrennt wird. Die Behandlung mit Natronlauge geschieht mehrmals, bis diese sich nicht mehr gelb färbt. Die ätherische Schicht hinterläfst nach dem Verdampfen des Aethers im Vacuum ein stark gefärbtes, zähflüssiges Oel von der Zusammensetzung des *Diphenacetylmalonsäureesters*, $(C_6H_5.CH_2.CO)_2C(CO_2C_2H_5)_2$. Dasselbe ist in Natronlauge unlöslich, wird von Eisenchlorid nach einiger Zeit tief roth gefärbt. Bei längerem Kochen mit Alkalilauge tritt Gelbfärbung und schliefslich Entfärbung unter vollständiger Verseifung ein. Die alkalische Lösung scheidet beim Ansäuern Phenylessigsäure ab. In der ausgeätherten Lösung läfst sich nach der Neutralisation mit Ammoniak Malonsäure in der Form ihres Baryumsalzes nachweisen. Der beim Ausschütteln des Rohöles mit 5proc. Natronlauge in diese übergegangene Antheil wurde durch Ansäuern wieder abgeschieden, durch Schütteln mit Soda von der durch Verseifung entstandenen Säure befreit und im Vacuum getrocknet. Das farblose, dünnflüssige Oel ist der *Monophenacetylmalonsäureester*, $(C_6H_5.CH_2.CO)HC(CO_2C_2H_5)_2$, welcher durch Eisenchlorid tief roth gefärbt wird. Der *Natriumphenacetylmalonsäureester* entsteht als hochgelbe, krystallinische Masse beim Versetzen einer alkoholischen Lösung des Esters mit Natriumalkoholat. Er ist in Wasser leicht, in Alkohol schwer löslich und wird durch Kohlensäure unter Abscheidung des Phenacetylmalonsäureesters in farblosen Tropfen zersetzt. Die Einwirkung von Phenylhydrazin auf den Monophenacetylmalonsäureester verläuft in der Weise, dafs der Hauptsache nach das schon von Fischer und Bülow[1]) dargestellte Phenacetylphenylhydrazid, $C_6H_5.CH_2.CO.NH.NHC_6H_5$, neben nur geringen Mengen (etwa 14 Proc.) *1-Phenyl-3-benzyl-5-pyrazolon-4-carbonsäureester*,

$$\begin{array}{l} C_6H_5.CH_2.\ddot{C}\text{—}\dot{C}H.CO_2C_2H_5 \\ \qquad\qquad\; N \quad CO \\ \qquad\qquad\quad \diagdown\diagup \\ \qquad\qquad\quad NC_6H_5, \end{array}$$

[1]) Ann. Chem. **236**, 196.

entsteht, der aus dem Hydrazon des Phenacetylcarbonsäureesters durch Alkoholabspaltung sich bildet. Die Verbindung krystallisirt aus Alkohol in farblosen, zwischen 124 und 127° schmelzenden Prismen, deren weingeistige Lösung von Eisenchlorid tief violett gefärbt wird. Bei Einwirkung des Phenylhydrazins auf den Diphenacetylmalonsäureester entsteht ebenfalls das erwähnte Phenacetylphenylhydrazid, während das Pyrazolonderivat, dessen Anwesenheit sich durch die violette Eisenchloridfärbung kundgab, nicht abgeschieden werden konnte. Bei Anwendung von essigsaurem Phenylhydrazin konnte jedoch neben dem Hydrazid das oben beschriebene Pyrazolonderivat isolirt werden. Ein nach der Theorie zu erwartendes Dipyrazolonderivat konnte nicht aufgefunden werden. Diese mit Spaltung verknüpfte Wirkungsweise des Phenylhydrazins wurde auch gegenüber dem Acetyl- und dem Diacetylmalonsäureester untersucht. Der erste Ester lieferte keine bestimmten Resultate, da die erhaltenen Ausscheidungen, welche wohl das Hydrazon des Esters darstellten, nicht analysenrein erhalten werden konnten. Der Diacetylmalonsäureester lieferte dagegen das β-Acetylphenylhydrazid, $C_2H_3O.NH.NHC_6H_5$, in schneeweißen Blättchen, welche den Schmelzpunkt 126,5 bis 128° (nach E. Fischer 128,5°) zeigten. Bei Gegenwart von Essigsäure wurde durch Einwirkung von Phenylhydrazin auf den Diacetylmalonsäureester neben dem β-Acetylphenylhydrazid hauptsächlich der *1-Phenyl-3-methyl-5-pyrazolon-4-carbonsäureester*,

$$\begin{array}{c} CH_3.C\!-\!\!-\!CH.(CO_2C_2H_5) \\ N \quad CO \\ \diagdown\diagup \\ NC_6H_5, \end{array}$$

erhalten, der nach Abspaltung einer Acetylgruppe aus dem Hydrazon des Monacetylmalonsäureesters durch Austritt von Alkohol entsteht. Dieser bildet feine, sechsseitige Prismen und schmilzt bei 119 bis 121,5° und wird durch Eisenchlorid violettroth gefärbt. Diese Substanz ist es augenscheinlich, welche Michael[1]) bei Einwirkung von Phenylhydrazin auf Acetylmalonsäureester erhalten hatte und fälschlich als das Hydrazon des Esters beschreibt. Die beiden Diacylmalonsäureester verhalten sich gegen Phenylhydrazin im Wesentlichen gleich, indem die eine Acylgruppe als Hydrazid abgespalten wird und der Rest dann weiter das Phenylhydrazon der Ketoncarbonylgruppe des Monoacylesters liefert, das sofort unter Alkoholverlust in das Pyrazolonderivat übergeht. *Hr.*

---

[1]) JB. f. 1888, S. 1785.

Erich Harnack. Ueber eine in Vergessenheit gerathene Farbenreaction der Gallussäure und des Tannins [1]). — Verfasser fand, dafs der in Tanninlösung durch Bleizucker gefällte gelbe Niederschlag sich auf Zusatz von Kali schön rosa färbt, dafs die Färbung beim Schütteln dunkler wird und dafs sie durch Reductionsmittel zerstört, durch Oxydationsmittel in Braun verwandelt wird. Die Reaction kommt thatsächlich der Gallussäure zu, nicht dem Tannin, das in reinem Zustande die Reaction so gut wie nicht zeigt. Erwähnt findet sich die Reaction nur in der älteren Literatur. Der rosa Niederschlag wird dort Tanninoxylsäure genannt. Das braune Oxydationsproduct ist ein Oxychinon. Die rothe Färbung ist sehr empfindlich sowohl gegen Sauerstoff, wie gegen Alkalien. Sie verschwindet langsam von selbst, erscheint durch Berührung mit Luft wieder. Nach Gerhardt besitzt die Substanz die Formel $C_7H_6O_6$. Wahrscheinlich entsteht aus der Gallussäure zuerst ein Chinon (in 3-4-Stellung zur Carboxylgruppe), das dann durch Kohlensäureabgabe in das Oxychinon übergeht, das andererseits durch Reduction Pyrogallol liefert. *Ld.*

Ludy. Airol, ein neues Ersatzmittel des Jodoforms [2]). — Das *Airol* ist ein basisch gallussaures Wismuthoxyjodid, ein graugrünes, geruch- und geschmackloses Pulver, das in Natronlauge, sowie in verdünnten Säuren löslich ist. Es steht in naher Beziehung zum *Dermatol*, welches basisch gallussaures Wismuth ist. *Ld.*

Alexander Biétrix. Recherches sur la chloruration de l'acide gallique. Formation d'acide dichlorogallique et de trichloropyrogallol [3]). — Bei Einwirkung von Chlor auf eine wässrige Lösung von Gallussäure entweicht Kohlensäure und bleibt Oxalsäure zurück. Aehnlich verhält sich Bibromgallussäure. In alkoholischer Lösung chlorirt, giebt Gallussäure keine krystallisirbaren Producte. Läfst man aber Chlorgas (aus 300 g Braunstein und 360 g Kochsalz mittelst Schwefelsäure entwickelt) durch eine Lösung von 170 g Gallussäure, im fünffachen Gewicht Chloroform gelöst, streichen, so findet eine glatte Reaction statt. Man erhält ein in Chloroform unlösliches Product und eines, das gelöst bleibt. Ersteres ist *Dichlorgallussäure*, $C_6Cl_2(OH)_3COOH$. Die Säure krystallisirt aus mit schwefliger Säure gesättigtem heifsem Wasser in grofsen, weifsen Prismen, die 2 Mol. Krystallwasser enthalten, welches im Vacuum abgegeben wird. Sie bräunt sich

[1]) Arch. Pharm. 234, 537—542. — [2]) Chemikerzeit. 20, 56—57. — [3]) Compt. rend. 122, 1545; Bull. soc. chim. 15, 904.

bei 180° und schmilzt bei 190° unter Zersetzung. Sie ist in Wasser, besonders leicht in der Wärme, löslich, ferner in Alkohol und in Aether. In Chloroform und Benzol ist sie unlöslich. Die wässrige Lösung giebt mit Eisenchlorid eine Blaufärbung. Mit Alkalien giebt sie eine Rosafärbung, mit Baryt- oder Kalkwasser eine Blaufärbung, die in Rosa übergeht. — Der in Chloroform lösliche Antheil der Chlorirungsproducte der Gallussäure bleibt nach Verdunstung des Lösungsmittels als öliger Rückstand zurück. Durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus mit Schwefeldioxyd gesättigtem heifsen Wasser werden feine, centrisch angeordnete Nadeln erhalten, welche unter Zersetzung bei 178° schmelzen und in Alkohol und Aether, sowie in heifsem Wasser löslich sind. In kochendem Chloroform und Benzol sind sie ein wenig löslich. Der Körper ist Trichlorpyrogallol, $C_6Cl_3(OH)_3$, $3H_2O$ [1]), das aus der Gallussäure unter Abspaltung von Kohlensäure entsteht. — Bei kurzem Kochen mit Essigsäureanhydrid entsteht das Triacetylderivat, $C_6Cl_3(OC_2H_3O)_3$, das bei 125° ohne Zersetzung schmilzt.
H. G.

A. Biétrix. Action de la phénylhydrazin sur l'acide gallique et sur l'acide dibromgallique [2]). — Zu einer concentrirten methylalkoholischen Lösung der beiden Componenten setzt man Aether bis zur Trübung, worauf Krystalle ausfallen, die mit Aether mehrfach gewaschen werden und die aus Methylalkohol in weifsen Prismen krystallisiren, die bei 138 bis 139° unter Zersetzung schmelzen. Die Substanz erweist sich als $(OH)_3C_6H_2CONH.NHC_6H_5$, und giebt als Phenol mit Eisenchlorid blaue Färbung. In dem Filtrat und dem Waschäther ist eine zweite Verbindung durch Zusatz von Chloroform zur Krystallisation zu bringen, die nach der Reinigung nicht mit $FeCl_3$ reagirt und deren feine, glänzende Nadeln, die in Wasser, Alkohol, Aether löslich, in Chloroform unlöslich sind, ohne zu schmelzen sich bei 185° zersetzen. Der Körper ist das Tetraphenylhydrazinderivat der Gallussäure: $(C_6H_5NH.NH)_3.C_6H_2.COHN.NH.C_6H_5$. Genau so erhält man die Monophenylhydrazindibromgallussäure in Prismen, die bei 160° unter Zersetzung schmelzen und mit Eisenchlorid die Blaufärbung geben. Das Tetraphenylhydrazinderivat, $(C_6H_5NH.NH)_3C_6Br_2CONH.NHC_6H_5$, bildet sehr lösliche Blättchen, die sich, ohne zu schmelzen, über 200° zersetzen. ***Mr.***

A. Biétrix. Sur une matière colorante dérivée de l'**acide**

---

[1]) Webster, Chem. Soc. J. **45**, 205. — [2]) Bull. soc. chim. **15**, 483—486.

dibromogallique[1]). — Leitet man durch eine ammoniakalische Lösung von Dibromgallussäure einen Luftstrom, so färbt sich die Lösung erst rosa, dann braun. Nach dem Verdampfen bleibt ein brauner, alkoholunlöslicher Rückstand. Der mit Alkohol mehrfach gewaschene Niederschlag ist das *Ammonsalz* eines *Farbstoffs*, der durch verdünnte Salzsäure in Freiheit gesetzt wird. Das Product ist in den üblichen Lösungsmitteln unlöslich und nicht krystallisirbar. Bei der Reaction wird BrH und CO_2 abgespalten. Das aus Baryumacetat und dem Ammonsalz erhaltene *Baryumsalz* läfst sich kaum reinigen und ergab die Formel $C_{12}H_8Ba$, womit übereinstimmt, dafs nach den negativen Acetylirungsversuchen keine Phenolgruppen vorhanden zu sein scheinen. Salpetersäure oxydirt zu Oxalsäure. Der Farbstoff färbt Wolle und Seide braun, aber mit sehr schwachem Färbevermögen. *Mr.*

E. Merck. Zur Kenntnifs des Wismuthsalzes der Methylendigallussäure[2]). — Das Präparat ist ein graublaues, in Alkalien mit gelbrother Farbe lösliches Pulver, das unter dem Namen *Bismal* als Adstringens arzneiliche Anwendung findet. *Ld.*

Merck. Verfahren zur Herstellung von Methylen-Tannin oder Condensationsproducten von Tannin mit Formaldehyd[3]). — Tannin, in der nöthigen Menge Wasser gelöst, und 30 proc. Formaldehydlösung werden mit so viel Salzsäure versetzt, dafs ein Niederschlag des Condensationsproductes sich bildet. *Sd.*

E. Merck. Verfahren zur Darstellung eines Wismuthsalzes des Condensationsproductes aus Gallussäure und Formaldehyd[4]). — Aus Gallussäure kann man bei der Einwirkung von Formaldehyd in Gegenwart concentrirter Salzsäure ein saures *Condensationsproduct*, $C_{15}H_{12}O_{10}$, gewinnen, welches sich durch Behandeln mit Wismuthoxydhydrat oder durch doppelte Umsetzung seiner Salze mit Wismuthsalzen in das Wismuthsalz überführen läfst. Dieses Salz besitzt werthvolle therapeutische Eigenschaften und soll insbesondere mit günstigem Erfolge bei colliquativer Diarhöe, bei Hautaffectionen und Darmerkrankungen verwendet werden. *Sd.*

Fritz Günther[5]). Das optische Verhalten und die chemische Constitution des Tannins. — Die Lösung des *Tannins* ist rechtsdrehend, demnach mufs das Tannimolekül mindestens ein asymmetrisches Kohlenstoffatom enthalten und die Structurformel, die auf einer ätherischen Verkettung zweier Gallussäuremoleküle

---

[1]) Bull. soc. chim. 15, 235—236. — [2]) Chem. Centr. 67, I, 560—561. — [3]) Monit. scientif. [4] 10, 187; Franz. Pat. Nr. 253 139 vom 11. Januar 1895. — [4]) Ber. 29, Ref. 607; D. R.-P. Nr. 87 099. — [5]) Chem. Centr. 67, I, 154—155.

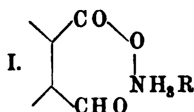
beruht, mufs unrichtig sein. Unter Zugrundelegung der Claus'schen Diagonalformel hat H. Schiff Structurformeln aufgestellt, die thatsächlich ein asymmetrisches Kohlenstoffatom enthalten. Die optische Activität der Gerbsäure kann auch ein schätzenswerther Factor bei der Untersuchung der Handelstannine werden, da man auf optischem Wege den Gehalt an optisch unwirksamer Gallussäure ermitteln könnte. *Ld.*

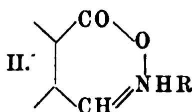
C. Liebermann. Zur Tautomerie der o-Aldehydsäuren (I)[1]. — Die beiden zugänglichsten o-Aldehydsäuren, die Opian- und Phtalaldehydsäure, reagiren bald als wahre Aldehydsäuren, $\left\langle \begin{matrix} CO_2H \\ CHO \end{matrix} \right.$, bald als Oxyphtalide, $\left\langle \begin{matrix} CO \\ CHOH \end{matrix} \right\rangle O$. Dem Semicarbazid gegenüber erwiesen sie sich als wahre Aldehyde. Beim Vermischen alkoholischer Lösungen von Opian- bezw. Phtalaldehydsäure und Basen entstehen Niederschläge, deren Constitution sich von der Oxyphtalidformel ableiten läfst, in welcher das Hydroxyl durch den Rest des aromatischen Amines ersetzt erscheint. Eine derartige Verbindung $\left\langle \begin{matrix} CO \\ CH.NHR \end{matrix} \right\rangle O$ ist schon früher[2]) durch Kochen der eisessigsauren Lösung von Opiansäure mit Anilin dargestellt worden. Es wurde nun gefunden, dafs diese Reaction schon in der Kälte in kürzester Zeit fast quantitativ eintritt. Das Bestreben der o-Aldehydsäuren, nach der tautomeren Oxyphtalidform zu reagiren, ist so stark, dafs es selbst dasjenige der Salzbildung zwischen Säure und Basis überwindet. Primäre und secundäre aromatische Basen von mittlerer Alkalinität zeigen dies Verhalten gleichmäfsig, starke Basen, wie Piperidin, zeigen es nicht, wohl wegen des die Oberhand gewinnenden Bestrebens zur Salzbildung. Tertiäre Basen geben die Reaction überhaupt nicht. Da der normale Opiansäureester sowohl gegen Semicarbazid wie gegen β-Naphtylamin rein aldehydisch reagirt, so würde die ψ-Form dieser Verbindungen dadurch erklärbar sein, dafs Opiansäure in alkoholischer Lösung wenigstens theilweise als Opiansäure-ψ-ester, in welchen dieselbe ja beim Kochen mit Alkohol so leicht übergeht, vorhanden wäre. Allein der ψ-Ester wirkt unter den Bedingungen der obigen Reaction nicht auf β-Naphtylamin ein. Auf die ψ-Form dieser Verbindungen wurde aus ihrer Unlöslichkeit in kalter Sodalösung geschlossen. Doch gehen dieselben, zumal

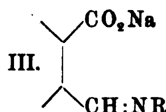
---

[1]) Ber. 29, 174—183. — [2]) JB. f. 1886, S. 1485.

die der primären Basen, nach Tagen in Lösung. Es gelang auch in einem Falle, das dabei entstehende Natronsalz und daraus durch Essigsäure die schon beim Trockenwerden wieder in die ψ-Form zurückgehende freie Säure zu fassen. Vielleicht läfst sich für diese Verbindungen der o-Aldehydsäuren mit Basen der Begriff der Tautomerie besser durch folgende Vorstellung ersetzen. Die o-Aldehydsäure wirkt zuerst salzbildend (Formel I.), gleich darauf erfolgt zwischen den o-Substituenten unter Wasseraustritt der Zusammenschlufs zu einem sechsgliedrigen Ringe (II.). Schwache Alkalien (Soda, Ammoniak) können den Ring zwischen dem Sauerstoff und dem Stickstoff öffnen (III.). Danach können primäre und secundäre Basen noch die Form II. bilden, die secundären Basen aber nicht in die Form III. übergehen:

I. 

II. 

III. 

Opiansäuresemicarbazon,



$C_6H_2(OCH_3)_2<^{CO_2H}_{CH:N.NH.CO.NH_2}$,

entsteht in schönen, glänzenden, schweren Nadeln, wenn eine Lösung von Opiansäure in ihrem 4- bis 5fachen Gewicht Eisessig mit dem $2^1/_2$fachen Volumen des Reagens von Thiele[1]) vermischt wird. Die Verbindung schmilzt bei 187°, ist in Benzol und Aether sehr schwer, in Alkohol leicht löslich. Von kalter Sodalösung wird sie sofort gelöst, ebenso von rauchender Salzsäure. Aus der letzteren Lösung fällt sie bei sofortigem Wasserzusatz unverändert wieder aus. Durch Kochen mit Eisessig geht sie unter Abspaltung des Harnstoffrestes als Kohlensäure und Ammoniak in das von Bistrzycki und Liebermann[2]) früher aus Opiansäure und Hydrazin erhaltene *Opiazon*, $C_{10}H_{10}NO_3$, über. Bei längerem Kochen mit starker Salzsäure wird aufser dem Harnstoffrest noch die leichter bewegliche Methylgruppe der Opiansäure abgespalten und es entsteht das bei 225° schmelzende *Normethylopiazon*,



$C_6H_2(OH)(OCH_3)<^{CO.NH}_{CH:N}$,

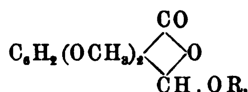
von V. Jacobson[3]). — *Opiansäure-n-methylestersemicarbazon*,



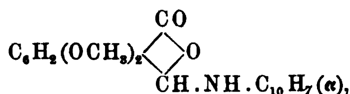
$C_6H_2(OCH_3)_2<^{CO_2CH_3}_{CH:N.NH.CONH_2}$,

[1]) Ann. Chem. **283**, 19. — [2]) Ber. **26**, 532. — [3]) Ber. **27**, 1420.

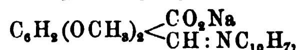
bildet in kalter Sodalösung unlösliche Nadeln, die bei 204° schmelzen. Auf Opiansäure-ψ-ester,



wirkt die Semicarbazidlösung sehr allmählich, nach Verlauf von Tagen, ein unter Bildung des oben beschriebenen Opiansäuresemicarbazons, indem der Opiansäure-ψ-ester in stark wässrigem Spiritus allmählich theilweise dissociirt wird. — *Phtalaldehydsäuresemicarbazon*, $C_9H_9N_3O_3$, schöne Nadeln vom Schmelzp. 202°, sehr schwer in heifsem Eisessig, leicht in kalter Sodalösung löslich. Beim Kochen mit Eisessig wird die Verbindung in das bei 183 bis 184° schmelzende *Phtalazon*, $C_8H_6N_2O$, von Gabriel und Neumann[1]) umgewandelt. — Die kalt oder in gelinder Wärme gesättigten alkoholischen Lösungen von Opiansäure oder Phtalaldehydsäure geben, mit primären und secundären aromatischen Basen im äquivalenten Mengenverhältnifs gemischt, schöne Krystallisationen der oben erwähnten Säureamide, welche in kalter Soda nicht löslich sind. Durch Kochen mit Barytwasser oder mit alkoholischer Salzsäure werden sie in ihre Componenten zerlegt. — *Opiansäure-α-naphtylamid*,



schmilzt bei 212° unter Zersetzung. — *Opiansäure-β-naphtylamid*, $C_{20}H_{17}NO_4$, Schmelzp, 213°, löst sich in concentrirter Schwefelsäure mit orangerother Farbe. Sodalösung (von 10 bis 15 Proc. Gehalt) verwandelt die Verbindung nach zweitägigem Stehen in gelbliche Blättchen des *opiannaphtylaminsauren Natriums*,

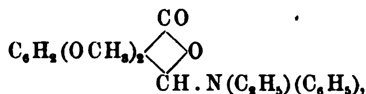


welches in reinem Wasser leicht löslich ist. Aus dieser Lösung wird durch Zusatz von Essigsäure die *Opian-β-naphtylaminsäure* gefällt. Diese geht schon beim Trocknen theilweise in die frühere ψ-Form zurück. — *Opian-β-naphtylamidsäuremethylester*,

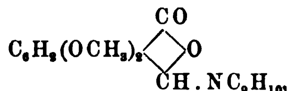


aus Opiansäure-n-methylester und β-Naphtylamin, hübsche Blättchen aus Alkohol, die bei 131° schmelzen. In Soda unlöslich. — *Opiansäureäthylanilid*,

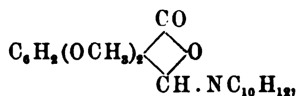
[1]) Ber. 26, 523.



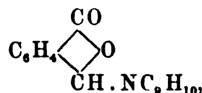
Blätter aus Alkohol, Schmelzp. 116 bis 117°, wird von kaltem Ammoniak gelöst und unter Abscheidung von Aethylanilin gespalten. — *Opiansäuretetrahydrochinolid*,



in Alkohol schwer löslich, schmilzt bei 180°. — *Opiansäuretetrahydrochinaldid*,



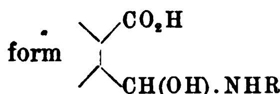
schmilzt bei 180°, wird von kalter concentrirter Schwefelsäure aus gelber Farbe gelöst und nach längerer Zeit in die Componenten gespalten. — *Phtalaldehydsäuretetrahydrochinolid*,

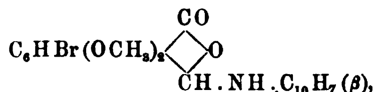


Nadeln, Schmelzp. 164 bis 165°. *Hr.*

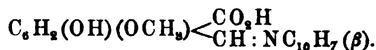
C. Liebermann. Zur Tautomerie der o-Aldehydsäuren (II)[1]. — Um zu beurtheilen, ob die mehr beiläufigen Gruppen in den verschiedenen o-Phtalaldehydsäuren die Reaction der Letzteren gegen Basen mehr nach dem einen oder anderen Sinne ihrer tautomeren Formel beeinflussen, gelangten substituirte Opiansäuren sowie Methylnoropiansäure zur Einwirkung. Brom- und Nitroopiansäure reagirten mit primären und secundären aromatischen Basen der Opiansäure analog nach der Oxyphtalidform. Es hat sich herausgestellt, dafs die Auflösung der Reactionsproducte in Soda bei Anwendung des Maull'schen Schüttelapparates ganz allgemein schneller erfolgt, als früher angegeben. Versetzt man gleich nach erfolgter Lösung mit Essigsäure, so fällt eine Säure aus, die wohl der normalen Form angehört, da sie im feuchten Zustande augenblicklich von 1 procentiger kalter Sodalösung aufgenommen wird. Beim Trocknen jedoch geht sie schnell in die Oxyphtalidform über. Eine theoretisch mögliche Zwischen-

[1]) Ber. 29, 2030—2036.


form bildet sich nicht, wie durch Analyse des aus dem Opiansäure-β-naphtylamid durch Lösen in kalter Soda und Fällen mit Essigsäure erhaltenen, anfangs sodalöslichen Product festgestellt werde. Die Verbindungen mit secundären Basen werden durch Schütteln mit Soda viel langsamer umgewandelt, jedoch lediglich in Base und Säure gespalten. Da das Verhalten der Opiansäure gegen primäre und secundäre Basen einer-, gegen tertiäre Basen andererseits zur gelegentlichen Trennung beider Basengruppen Anwendung finden könnte, ist noch eine Anzahl weiterer Basen auf ihr Verhalten gegen Opiansäure geprüft worden. Von den tertiären Basen hat nur das ψ-Tropin eine Ausscheidung gegeben, welche indessen keine Anhydroverbindung, sondern das schwer lösliche normale Salz darstellt. Die Methylnoropiansäure zeigt insofern ein abweichendes Verhalten, als ihre Verbindungen mit primären Basen auch im trockenen Zustande in kalter Soda fast augenblicklich löslich sind, während diejenigen mit secundären Basen der Oxyphtalidform anzugehören scheinen. Ob hierbei das Phenolhydroxyl der Säure eine Rolle spielt, ist noch nicht entschieden. — *Bromopiansäure-β-Naphtylamid*,



schmilzt bei 213°. — *Nitroopiansäure-β-Naphtylamid*, $C_{20}H_{16}N_2O_6$, äufserst schwer löslich in Alkohol, schmilzt unter Zersetzung bei 232°. In Soda beim Erwärmen löslich unter Bildung des im Sodaüberschufs schwer löslichen Natriumsalzes der Nitroopian-β-naphtylamidsäure. — *Methylnoropiansäure*, $C_6H_2(OH)(OCH_3)(CO_2H)(COH)$, wird am besten durch partielle Entmethylirung der Opiansäure nach Wegscheider[1]) erhalten. Sie schmilzt wasserfrei bei 155 bis 156°. Die krystallisirte Säure enthält $2^1/_2$ Mol. Wasser und zeigt keinen scharfen Schmelzpunkt. — *Methylnoropian-β-naphtalidsäure*,

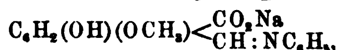


Die Verbindung fällt in schön citronengelben Flocken beim Vermischen kalter alkoholischer Lösungen der Componenten aus. Sie schmilzt bei 225° unter Zersetzung, löst sich leicht in kalter Soda, von welcher ein Ueberschufs das schwach gelbliche Natriumsalz

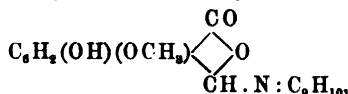
---

[1]) JB. f. 1882, S. 928.

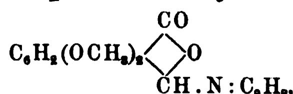
ausfällt. Aus dessen Lösung fällt Essigsäure wieder die erste Substanz in eigelben Flocken. — *Methylnoropiananilidsaures Natrium*,



enthält lufttrocken noch 1 Mol. Krystallwasser, das es bei 105° verliert. — *Methylnoropiansäuretetrahydrochinolid*,



schmilzt bei 231°. — *Opiansäuremethylketolid*,



seideglänzende Nadeln vom Schmelzp. 194°, welche beim Vermischen alkoholischer Lösungen von Opiansäure und Methylketol nach 24 Stunden sich ausscheiden. Ein mit der alkoholischen Lösung getränkter Fichtenspan wird durch Salzsäure nicht roth. — *Opiananthranilsäure*,

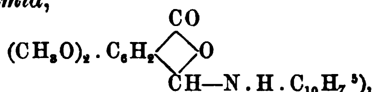


schmilzt bei 231°, liefert ein lösliches krystallisirbares Calcium- bezw. Baryumsalz. — *Opiansaures ψ-Tropin*, $C_8H_{15}NO.C_{10}H_{10}O_5$, bildet glasglänzende Krystalle, die durch Alkali oder verdünnte Mineralsäure sofort in Säure und Base zerlegt werden. Schmelzp. 153 bis 154°. *Hr.*

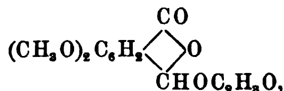
Rud. Wegscheider. Ueber das Verhalten der Opiansäure und ihrer Ester gegen einige Aldehydreactionen [1]. — Die von dem Verfasser aufgestellten Formeln der beiden Reihen von Opiansäureestern [2]) wurden durch Ausführung verschiedener Aldehydreactionen mit den Estern und der freien Säure geprüft. *Fuchsinschweflige Säure*, durch Entfärbung einer verdünnten Fuchsinlösung mit schwefliger Säure bereitet, gab mit einer wässerigen Lösung von Opiansäure und mit dem festen Opiansäuremethyl-ψ-ester keine, mit dem festen normalen Ester eine schwache Rothfärbung. Lösungen des ψ-Esters in Propylalkohol wurden ebenso gefärbt wie Propylalkohol selbst, die entsprechende Lösung des normalen Esters erheblich stärker. Als das Reagens durch Lösen von freiem Rosanilin in überschüssiger schwefliger Säure bereitet wurde, gab es mit in Wasser gelöster oder fester

[1]) Monatsh. Chem. 17, 111. — [2]) Daselbst 13, 252.

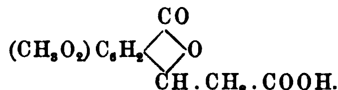
Opiansäure schwache Rothviolettfärbung, mit festem n-Ester eine etwas stärkere, während der ψ-Ester keine Färbung hervorrief. — *Diazobenzol-p-sulfosäure und Natriumamalgam*[1]). 0,25 g Sulfosäure in 15 ccm Wasser und etwas Kalilauge gelöst gab mit Opiansäure und den beiden Estern nach Zusatz von noch etwas Lauge und 4 procentigem Natriumamalgam eine Rothfärbung mit bräunlichem Stich. Als die festen Substanzen (Opiansäure, beide Ester und zum Vergleich Traubenzucker) mit fester Diazobenzolsulfosäure und etwas Kalilauge vermischt wurden, gab Traubenzucker sofort eine starke rothviolette Färbung, Opiansäure eine ganz schwache, die beiden Ester keine. Nach Zusatz von Natriumamalgam gaben Opiansäure und die Ester rothviolette Färbungen. Der wahre Ester reagirte etwas schwächer als die Säure, der ψ-Ester noch viel schwächer. — *Verhalten gegen Resorcin*[2]). Alkoholische Resorcinlösung gab weder mit der Opiansäure, noch mit dem Ester nach Salzsäurezusatz eine Reaction. — *Nitroprussidnatrium in alkalischer Lösung*[3]) reagirte mit keinem der drei Körper. — *Brenztraubensäure und β-Naphtylamin*, die nach Döbner[4]) mit Aldehyden unter Bildung von Alkyl-β-Naphtocinchoninsäure reagiren, gaben mit Opiansäure in ätherischer Lösung, indem nur das Naphtylamin in Reaction trat, *Opiansäure-β-Naphtylamid*,



wie auch Liebermann gefunden hatte. Daneben entsteht durch Reaction der Brenztraubensäure auf das Naphtylamin α-Methyl-β-Naphtocinchoninsäure. — *Essigsäureanhydrid und Natriumacetat* geben nach Liebermann und Kleemann[6]) mit Opiansäure Acetylopiansäure,

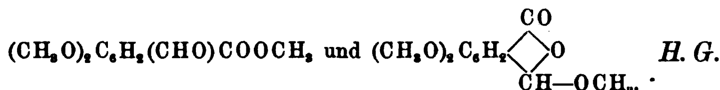


während der ψ-Ester unverändert bleibt. Der normale Methylester liefert bei vierstündigem Kochen mit Essigsäureanhydrid und geschmolzenem Natriumacetat etwas *Meconinessigsäure*,



[1]) Penzoldt u. E. Fischer, Ber. 16, 657. — [2]) Michael u. Ryder, Ber. 20, Ref. 505. — [3]) v. Bittö, Ann. Chem. 267, 374. — [4]) Ber. 27, 382. — [5]) Liebermann, Ber. 29, 175 (s. vorsteh. Ref.). — [6]) Ber. 19, 2287.

— Bei der *Reduction* (Kochen der Eisessiglösung mit Zinkstaub) giebt der Methyl-ψ-ester, wie Opiansäure, Meconin. — *Hydroxylamin*, das sowohl die Opiansäure wie den ψ-Ester in Opianoximsäureanhydrid überführt [1]), verwandelt auch den normalen Methylester in diese Verbindung. — Die Wirkung von *Phenylhydrazin* wurde nach der von Strache [2]) zur Bestimmung des Carbonylsauerstoffes angegebenen Methode geprüft. Hierbei ergaben sich für den wahren Opiansäureester schon bei Einwirkung in der Kälte die berechneten Procente Carbonylsauerstoff, während beim ψ-Ester in der Kälte gar keine, beim Erwärmen eine langsam fortschreitende Reaction zu erkennen war. — Im Grofsen und Ganzen stimmen die Resultate mit den vom Verfasser für die beiden Reihen der Opiansäureester aufgestellten Formeln:



$(CH_3O)_2C_6H_2(CHO)COOCH_3$ und $(CH_3O)_2C_6H_2\langle CO, O, CH—OCH_3 \rangle$. *H. G.*

P. H. van der Meulen. Ueber einige Isoimide [3]). — Durch Einwirkung von Acetylchlorid auf am Stickstoff substituirte Amidosäuren mit der Atomgruppirung $\begin{matrix} =C—CONHR \\ | \\ =C—COOH \end{matrix}$ wurden von Hoogewerff und van Dorp [4]) die Isoimide erhalten. Im Folgenden sind einige bisher noch nicht dargestellte Isoimide beschrieben. — Das *α-Hemipinsäurebenzylamid* [5]), $C_6H_2.COOH.CONHC_7H_7.OCH_3.OCH_3$[1.2.3.4], entsteht bei gelindem Erwärmen von Hemipinsäureanhydrid (10 g) mit einer wässerigen Lösung von Benzylamin (14 g in 70 g Wasser). Nach erfolgter Lösung des Anhydrids wird mit Wasser verdünnt und bei 80° die genannte Verbindung durch Zugabe von Salzsäure gefällt. Aus Alkohol krystallisirt sie in Prismen, welche bei 171 bis 172° unter Gasentwicklung schmelzen, in Wasser schwer, in Aether unlöslich sind. — *α-Hemipinsäureisobenzylimid*,

$$C_6H_2 \begin{cases} OCH_3 & (4) \\ OCH_3 & (3) \\ C{=}NC_7H_7 & (2) \\ \quad >O & \\ C{=}O & (1), \end{cases}$$

wird erhalten, wenn der Amidokörper (25 g) mit Acetylchlorid (15 g) am Rückflufskühler auf dem Wasserbade 7 Minuten auf 60° erhitzt wird. Bei Zugabe von Schwefelkohlenstoff zu der erkalteten Lösung scheidet sich das Hydrochlorid des Isoimids als bald

[1]) Liebermann, Ber. 19, 2923 u. 2926. — [2]) Monatsh. Chem. 12, 524; 13, 299. — [3]) Rec. trav. chim. Pays-Bas 15, 282—287. — [4]) Daselbst 12, 12; 13, 93. — [5]) Daselbst 14, 252.

erstarrendes Oel ab. Das filtrirte Salz wird durch wässerige Kalilauge zersetzt und von Aether aufgenommen. Aus der getrockneten ätherischen Lösung scheidet sich das Isoimid in schönen Nadeln vom Schmelzp. 99 bis 100° ab. Durch Wasser und Luftfeuchtigkeit wird es schnell in die Amidosäure zurückverwandelt. Das isomere *Hemipinsäurebenzylimid*, $C_6H_4.(OCH_3)_2\langle{}^{C=O}_{C=O}\rangle NC_7H_7$, welches durch Erhitzen des Hemipinsäurebenzylamids bis zum Auftreten der Wasserabspaltung gewonnen wird, ist ein beständiger Körper vom Schmelzp. 128 bis 132°. — Das *β-Hemipinsäurebenzylamid*, $C_6H_2.CONHC_7H_7.COOH.OCH_3.OCH_3$ [1.2.3.4], entsteht aus dem Hemipinsäurebenzylimid beim Behandeln mit 5 proc. Natronlauge auf dem Wasserbad. Aus der Lösung wird es bei 80° nach Zusatz von überschüssiger Salzsäure gefällt. Sein Schmelzpunkt ist 161 bis 162°. Aus dieser Amidosäure wird das *β-Hemipinsäureisobenzylimid*, $C_6H_2\langle{}^{OCH_3\ (4)}_{OCH_3\ (3)}{}^{C=O\ (2)}_{C=NC_7H_7\ (1)}\rangle O$, auf gleiche Weise wie die α-Verbindung erhalten. Es krystallisirt aus Aether in glänzenden Blättchen, welche bei 80 bis 82° schmelzen. — Das *Phtalisophenylimid*, $C_6H_4\langle{}^{C=NC_6H_5}_{CO}\rangle O$, wurde in beschriebener Weise aus der Phtalanilsäure, $C_6H_4.COOH.CONHC_6H_5$, erhalten. Es bildet sehr kleine, warzenförmig vereinigte Nadeln und schmilzt bei 115 bis 117°. Bei 250° verwandelt es sich langsam in das Imid. *Hr.*

P. H. van der Meulen[1]) studirte die Einwirkung der Alkohole auf die Isoimide. — Er erhielt den *α-Camphoraminsäure-Methyläther*, $C_8H_{14}[-CONH_2(\alpha), -COOCH_3(\beta)]$, einmal durch Einleiten von Salzsäuregas in eine methylalkoholische Lösung von Cyanlauronsäure und ferner durch Behandeln von α-Camphorisoimidchlorhydrat mit Methylalkohol. Derselbe krystallisirt in schönen, bei 152 bis 153° schmelzenden Nadeln oder Prismen. In gleicher Weise entsteht der bei 135 bis 136° schmelzende *α-Camphormethylaminsäure-Methyläther*, $C_8H_{14}[CONHCH_3(\alpha), -COOCH_3(\beta)]$, durch Behandeln von α-Camphormethylisoimidchlorhydrat mit Methylalkohol. Der *β-Camphoraminsäure-Methyläther*, $C_8H_{14}[-CONH_2(\beta), -COOCH_3(\alpha)]$, wurde einmal durch Einleiten von Salzsäuregas in eine methylalkoholische Lösung von β-Camphoramin-

---

[1]) Rec. trav. chim. Pays-Bas 15, 323.

säure und ferner durch Lösen von β-Champhorisoimidchlorhydrat in Methylalkohol in schönen, bei 138 bis 142° schmelzenden Nadeln krystallisirt erhalten. Der analog dargestellte *β-Camphoraminsäure-Aethyläther*, $C_8H_{14}[-CONH_2(\beta), -COOC_2H_5(\alpha)]$, bildet lange, bei 94° schmelzende, in Alkohol und Aether leicht lösliche Nadeln. Der durch Einleiten von Salzsäuregas in eine methylalkoholische Lösung von β-Camphormethylaminsäure dargestellte *β-Camphormethylaminsäure-Methyläther*, $C_8H_4[-CONHCH_3(\beta), -COOCH_3(\alpha)]$, schmilzt bei 68° und löst sich leicht in Aether, Benzol und Chloroform. Das *Chlorhydrat des α-Hemipinaminsäure-Isomethyläthers*, $C_6H_2[\underset{(4)}{-OCH_3}, \underset{(3)}{-OCH_3}, \underset{(2)}{-C}(-NH_2.HCl, -OCH_3, -O), \underset{(1)}{-CO}]$, einmal durch Lösen von α-Hemipinisoimidchlorhydrat in Methylalkohol, und ferner durch Einleiten von Salzsäuregas in eine methylalkoholische Lösung von (2)-Cyan-(3-4)-dimethoxy-(1)-benzoësäure gewonnen, krystallisirt in schönen, feinen, gegen 141° schmelzenden Nadeln. Es bildet ein *Golddoppelsalz*, welches in gelben, schwer löslichen Täfelchen erhalten wird, und wird durch Behandeln mit Kaliumnitrit in den α-Hemipinsäure-Monomethyläther übergeführt. Der durch Lösen von β-Hemipinisoimidchlorid in Methylalkohol und ebenso auch durch Einleiten von Salzsäuregas in eine methylalkoholische Lösung von (1)-Cyan-(3-4)-dimethoxy-(2)-benzoësäure erhaltene *β-Hemipinaminsäure-Methyläther*, $C_6H_2(\underset{(4)}{-OCH_3}, \underset{(3)}{-OCH_3}, \underset{(2)}{-COOCH_3}, \underset{(1)}{-CONH_2})$, ist in Aether fast nicht, in Chloroform sehr leicht löslich und schmilzt bei 173 bis 174°, wobei er in Hemipinimid übergeht. Der analog aus β-Hemipinisoimidchlorhydrat und Aethylalkohol dargestellte *β-Hemipinaminsäure-Aethyläther*, $C_6H_2(\underset{(4)}{-OCH_3}, \underset{(3)}{-OCH_3}, \underset{(2)}{-COOC_2H_5}, \underset{(1)}{-CONH_2})$, krystallisirt in kleinen, bei 180 bis 181° schmelzenden, in Aether und Chloroform sehr wenig löslichen Prismen. *α-Hemipinbenzylaminsäure-Methyläther*, $C_6H_2[\underset{(4)}{-OCH_3}, \underset{(3)}{-OCH_3}, \underset{(2)}{-CONHC_7H_7}, \underset{(1)}{-COOCH_3}]$ aus α-Hemipinbenzylisoimidchlorhydrat und Methylalkohol erhalten, schmilzt bei 96 bis 97°. Der analog dargestellte *β-Hemipinbenzylaminsäure-Methyläther*, $C_6H_2[\underset{(4)}{-OCH_3}, \underset{(3)}{-OCH_3}, \underset{(2)}{-COOCH_3}, \underset{(1)}{-CONHC_7H_7}]$, schmilzt bei 113°. *Succinphenylaminsäure-Methyläther*, $C_2H_4(-CONHC_6H_5, -COOCH_3)$, wurde derart gewonnen, dafs Succinphenylaminsäure, mit Acetylchlorid behandelt, das Product mit Schwefelkohlenstoff versetzt, das sich abscheidende Oel mit Aether extrahirt und mit Methylalkohol behandelt wurde. Der Schmelz-

punkt des Aethers liegt zwischen 91 und 96°. Der auf gleiche Art dargestellte *Succinbenzylaminsäure-Methyläther*, $C_2H_4(-CONHC_7H_7, -COOCH_3)$, krystallisirt in Nadeln, welche bei 61 bis 64° schmelzen und sich in Aceton leicht, in Benzol, Chloroform und Alkohol sehr leicht, in Petroläther und in den Alkalicarbonaten gar nicht lösen. Das *Chlorhydrat des Phtalphenylaminsäure-Isomethyläthers*, $C_6H_4[-CO, -C(-O, -OCH_3, -NHC_6H_5.HCl)]$, erhält man durch Erhitzen von Phtalphenylaminsäure mit Acetylchlorid, Fällen des gebildeten Phtalphenylisoimids mit Schwefelkohlenstoff und Behandeln desselben mit Methylalkohol in kleinen, feinen Krystallen. Es zersetzt sich beim Kochen mit Wasser unter Bildung von *Phtaldiphenyldiamid*, $C_6H_4(CONHC_6H_5)_2$, welches aus Nitrobenzol in feinen, bei 251 bis 252° unter Zersetzung schmelzenden Nadeln krystallisirt. Beim Behandeln mit Wasser in der Kälte wird das Chlorhydrat in Salzsäure und *Phtalphenylamin-Isomethyläther* zersetzt, welcher sich gegen 123° unter Umwandlung in Phenylimid zersetzt. Er ist fast unlöslich in Wasser, löslich in Aether, Methyl- und Aethylalkohol, verdünnter Salzsäure, Alkalien und Alkalicarbonaten, zersetzt sich aber auch beim Ausfällen aus diesen alkalischen Lösungen mit Salzsäure. In alkalischer Lösung ist der Isoäther ziemlich beständig. Das aus dem Isoäther durch Lösen desselben in Ammoniak und Fällen mit Silbernitrat gewonnene *Silbersalz*, $C_6H_4[-COOAg, -C(=NC_6H_5, -OCH_3)]$, ist ein amorpher, ziemlich lichtbeständiger, nach einiger Zeit krystallinisch werdender Niederschlag. Durch Behandeln desselben mit Jodmethyl erhält man eine ölige, allmählich krystallinisch werdende Verbindung, welche wahrscheinlich den Aether $C_6H_4[-COOCH_3, -C(=NC_6H_5, -OCH_3)]$ darstellt. Der *normale Methyläther der Phtalphenylaminsäure*, $C_6H_4(-CONC_6H_5, -COOCH_3)$, welcher aus der ätheralkoholischen Mutterlauge des Isomethyläthers abgeschieden wird, wird auch durch 24 stündiges Behandeln des Silbersalzes der Phtalphenylaminsäure mit Jodmethyl in ätherischer Lösung im geschlossenen Rohre in der Kälte erhalten. Er krystallisirt in Nadeln, schmilzt bei 111 bis 113,5°, krystallisirt aus Methylalkohol mit 2 Mol. Krystallalkohol, löst sich leicht in Benzol, Aceton und Aether, schwer in Ligroin, gar nicht in verdünnter Salzsäure. Durch Alkalicarbonat wird er in der Kälte theilweise zersetzt, wahrscheinlich unter Bildung von Phtalphenylimid, durch Aetznatron in der Hitze verseift. *Wt.*

J. T. Hewitt und F. G. Pope[1]). Ueber den Abbau des

[1]) Ber. 29, 2824.

Citraconfluoresceïns. — Citraconfluoresceïn sollte den Verfassern aus bestimmten Gründen zur Herstellung eines hydroxylhaltigen Xanthonderivates dienen [1]). Die Verbindung selbst, sowie ihr Dimethyläther, Acetyl- und Benzoylderivat sind zur Ueberführung in Xanthonderivate auf oxydativem Wege in alkalischer Flüssigkeit aber nicht geeignet. Dagegen wird das Diacetylcitraconfluoresceïn in eisessigsaurer Lösung durch Chromsäure zu Verbindungen oxydirt, die zu den von Möhlau entdeckten Fluorkörpern in naher Beziehung stehen. Das Oxydationsproduct löst sich in kalten Alkalien leicht auf mit blafsgelber Farbe. Die Färbung der Flüssigkeit wird aber sehr bald dunkler. Aus solcher Lösung wird dann durch Säurezusatz eine neue Säure gefällt, die bei 125° schmilzt. Die Zusammensetzung derselben weist auf eine Hydroxylfluoroncarbonsäure hin, die aus dem Oxydationsproduct durch gleichzeitige Verseifung der Acetyle und Anhydrisirung entstanden ist.



Die ammoniakalische Lösung der Säure, welche in den gebräuchlichen Solventien schwer löslich ist, giebt mit den verschiedenen Metallsalzen rothe bis braune Niederschläge. *Stl.*

C. Graebe und M. Leonhardt. Ueber Hemimellithsäure [2]). — Die bisher nur wenig untersuchte Hemimellithsäure, $C_6H_3(\overset{1.2.3}{COOH})_3$, läfst sich durch Oxydation von freier Phenylglyoxyldicarbonsäure mittelst Permanganat leicht und quantitativ erhalten [3]). Zur Gewinnung geht man von *Naphtalsäureanhydrid* (10 Thle.) aus, das man, mit 4 Thln. Aetznatron in 40 bis 50 Thln. Wasser gelöst, auf dem Wasserbade erhitzt und dann mit einer concentrirten, siedenden Lösung von 48 g Kaliumpermanganat, und zwar so rasch, als Entfärbung eintritt, versetzt. Wird die Oxydation träger, so setzt man den Rest der Permanganatlösung zu und erwärmt noch zwei bis drei Stunden auf dem Wasserbade. Dann wird der Ueberschufs des Oxydationsmittels durch Alkohol zerstört, man filtrirt heifs und wäscht den Braunstein mit heifsem Wasser nach. Man setzt nun die dem Natron und dem Kali genau entsprechende Menge Schwefelsäure in ziemlich starker Concentration zu (19,8 Thle. reine Schwefelsäure für obige Menge) und oxydirt die nun in der Lösung enthaltene Phenylglyoxyldicarbonsäure mit einer Lösung

[1]) Chem. Soc. J. **63**, 677. — [2]) Ann. Chem. **290**, 217—238. — [3]) Graebe u. Bossel, Ber. **26**, 1797; Ann. Chem. **290**, 211; JB. f. 1893, S. 1359.

von 5 Thln. Kaliumpermanganat. Die Farbe verschwindet sofort, die Ausscheidung von Mangandioxyd erfolgt erst ziemlich spät. Dann wird filtrirt und eingedampft, dafs das Volumen ungefähr 250 ccm für 10 g Ausgangsproduct beträgt. Beim Erkalten krystallisirt das *Monokaliumsalz der Hemimellithsäure* fast vollständig aus. Aus den Mutterlaugen läfst sich durch Eindampfen, Ansäuern und Extrahiren mit Aether nur noch wenig freie Säure erhalten. Aus 10 g Naphtalinsäureanhydrid können durch das Kaliumsalz 8,6 bis 8,8 g wasserfreie Hemimellithsäure und aus der Mutterlauge noch 0,5 bis 0,7 g Säure erhalten werden, während theoretisch 11,1 g entstehen können. Aus 100 Thln. Acenaphten werden 115 bis 116 Thle. Naphtalsäureanhydrid und also 105 Thle. Hemimellithsäure erhalten. — Aus dem Monokaliumsalz kann man die freie Säure durch Zerlegen der heifs gesättigten Lösung mit viel starker Salzsäure gewinnen oder besser so, dafs man je 10 g getrocknetes Kaliumsalz unter Zusatz von Ammoniak in wenig heifsem Wasser löst, das Baryumsalz durch Zusatz von 20 g in 100 ccm Wasser gelöstem krystallisirten Chlorbaryum ausfällt und den Niederschlag durch verdünnte Schwefelsäure (5,9 g H_2SO_4 enthaltend) zerlegt. Beim Concentriren der Lösung krystallisirt die Säure aus. — *Die Hemimellithsäure* krystallisirt aus wässriger Lösung in Tafeln, die die Zusammensetzung $C_9H_6O_6 + 2H_2O$ besitzen und bei 100° rasch das Krystallwasser verlieren. In heifsem Wasser ist sie sehr leicht löslich, viel weniger in kaltem. Bei 19° lösen 100 g Wasser 3,15 g Säure. In Aether ist sie ziemlich löslich. Beim Erhitzen auf 190° schmilzt sie unter Anhydridbildung. — *Salze der Hemimellithsäure.* Das *Monokaliumsalz*, $C_9H_5O_6K + 2H_2O$, krystallisirt in Blättchen, die bei 100° das Krystallwasser verlieren. Bei 17° lösten 100 g Wasser 0,587 g Salz, in kochendem Wasser lösen sich ungefähr 10 Proc. Auf der Schwerlöslichkeit in kaltem Wasser beruht eine quantitative Trennung von Phtalsäure. Erhitzt man das getrocknete Salz auf 200°, so geht es in das Salz $C_6H_3(COOK)<{CO \atop CO}>O$ über. — Das *Trikaliumsalz*, $C_6H_3(COOK)_3$, krystallisirt in Nadeln und ist in Wasser sehr löslich. Ein Dikaliumsalz konnte nicht erhalten werden. — Das *Baryumsalz*, $(C_9H_3O_6)_2Ba_3 + 6H_2O$ (?), verliert beim Erhitzen auf 160° 1 Mol. Krystallwasser. 100 Thle. Wasser lösen bei 25° 0,36 Thle. In heifsem Wasser ist es nur wenig mehr löslich. — Das *neutrale Silbersalz*, $C_6H_3(COOAg)_3$, (s. das Ref. über die Arbeit von Graebe und Bossel) entsteht beim Versetzen des in verdünntem Ammoniak gelösten Monokaliumsalzes

mit Silberlösung. — Kocht man die Lösung des Monokaliumsalzes mit Silbernitrat, so entsteht das schwer lösliche *Disilbersalz*, $C_6H_3(COOH)(COOAg)_2$. — Das *Hemimellithsäureanhydrid*, $C_6H_3(\overset{1}{C}OOH)\langle\overset{2}{CO}\,\overset{3}{CO}\rangle O$, entsteht beim Erhitzen der Säure auf 200°. Es schmilzt bei 196° und ist noch bei 300° beständig. Bei 310 bis 320° geht es in Phtalsäureanhydrid über. — *Die Methylester der Hemimellithsäure.* Der *Monomethylester*, $C_6H_3(\overset{1.3}{C}OOH)_2.\overset{2}{C}OOCH_3$, scheidet sich bei Einwirkung von Chlorwasserstoff auf die abgekühlte Lösung des Hemimellithsäureanhydrids in 20 Thln. Methylalkohol aus. Bei längerer Einwirkung geht er in den Trimethylester über. Besser erhält man ihn durch Kochen des Anhydrids mit Methylalkohol. Der Ester ist in kaltem Wasser und Holzgeist schwerer löslich, als die freie Säure. Aus den heifsen Lösungen krystallisirt er in Nadeln, die bei 203 bis 205° unter Zersetzung schmelzen. — Der *Dimethylester*, $C_6H_3(\overset{1.3}{C}OOCH_3)_2.\overset{2}{C}OOH$, scheidet sich in bei 145° schmelzenden Nadeln aus, wenn man die mit Salzsäure gesättigte Lösung der Säure in 20 Thln. Methylalkohol über Nacht stehen läfst und dann concentrirt. Er löst sich leicht in Alkohol, ziemlich gut in heifsem, wenig in kaltem Wasser und reagirt sauer. In Natronlauge ist er leicht löslich. Er zersetzt sich nicht beim Destilliren. Wird das Silbersalz vorsichtig destillirt, so entsteht neben Benzol und Diphenyl etwas *Isophtalsäureester*, was die obige Constitutionsformel, die auch nach dem V. Meyer'schen Esterificirungsgesetz anzunehmen war, beweist. — Der *Trimethylester*, $C_6H_3(\overset{1.2.3}{C}OOCH_3)_3$, entsteht aufser in der beim Monoester angegebenen Weise durch Erwärmen des Silbersalzes mit Jodmethyl auf 120 bis 125°. Er schmilzt bei 100°, ist in Wasser und Alkalien in der Kälte nicht löslich und löst sich leicht in Alkohol und Aether. Beim Kochen mit wässriger Natronlösung (2 Mol. NaOH enthaltend) wird der Monoester gebildet. *Imid der Hemimellithsäure*, $C_6H_3(COOH)\langle{CO \atop CO}\rangle NH$. Leitet man in Hemimellithsäureanhydrid, das etwas über den Schmelzpunkt erhitzt ist, Ammoniak, so wird die Masse fest. Das aus Wasser umkrystallisirte Product bildet farblose Nadeln vom Schmelzp. 247°, die in kaltem Wasser wenig, in heifsem leichter löslich sind. Alkohol und Eisessig lösen es nicht reich-

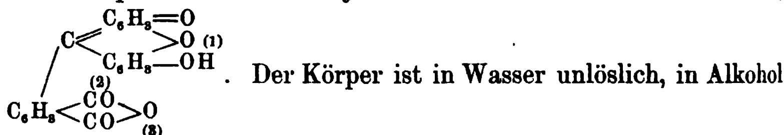
lich. In Alkalien und Alkalicarbonaten löst es sich schon in der Kälte, beim Kochen wird Hemimellithsäure regenerirt. Das Imid functionirt als zweibasische Säure. — Das *Silbersalz*, $C_6H_3(COOAg)C_2O_2N.Ag$, entsteht beim Fällen des in Ammoniak gelösten Imids durch Silbernitrat als weifser Niederschlag. — Das *Calciumsalz*, $C_9H_3NO_4Ca + 1^1/_2 H_2O$, entsteht beim Kochen der wässrigen Lösung des Imids mit Marmorpulver und scheidet sich beim Erkalten in farblosen Blättchen aus. — *Condensation der Hemimellithsäure mit Benzol.* Wird feingepulvertes Hemimellithsäureanhydrid (1 Thl.) mit gepulvertem Chloraluminium (1 bis $1^1/_2$ Thle.) und Benzol (4 bis 5 Thle.) erst kalt durchgeschüttelt und dann auf dem Wasserbade 20 bis 25 Minuten erhitzt, bis die stürmische Reaction nachläfst, so entsteht hauptsächlich *Benzoyl-o-phtalsäure*, $C_6H_3(\overset{1.2}{CO}OH)_2\overset{3}{C}OC_6H_5$, nebst *1-, 2-, 6-Dibenzoylbenzoësäure*, $C_6H_3(\overset{1}{CO}OH)(\overset{2.6}{CO}C_6H_5)_2$. Man bringt in das abgekühlte Reactionsgemisch vorsichtig Wasser ein, trennt vom Benzol und kocht den Rückstand mit Salzsäure und viel Wasser. Man läfst auf 40 bis 50° erkalten, filtrirt von harzig ausgeschiedener Dibenzoylbenzoësäure ab, concentrirt das Filtrat noch weiter und reinigt die sich abscheidende Benzoylphtalsäure durch Umkrystallisiren aus heifsem Wasser. — Die Benzoylphtalsäure, $C_6H_3(\overset{1.2}{CO}OH)(COC_6\overset{3}{H}_5)$, krystallisirt mit 1 Mol. Wasser, das bei 100° weggeht. Durch Erhitzen auf 145 bis 150° entsteht das bei 183° schmelzende *Anhydrid*, $C_6H_3(COC_6H_5)<\substack{CO\\CO}>O$. — Die Benzoylphtalsäure zeigt keinen bestimmten Schmelzpunkt, etwas über 100° beginnt sie zu erweichen, bei 130 bis 140° tritt Aufschäumen ein und bei 183° (Schmelzpunkt des Anhydrids) wird sie völlig verflüssigt. Sie ist in heifsem Wasser leicht, in kaltem wenig löslich, Alkohol löst sie leicht, Aether weniger, Benzol sehr wenig. — In concentrirter Schwefelsäure löst sie sich in der Kälte mit hellgelber Farbe, die beim Erwärmen dunkler wird. Bei kurzem Erhitzen auf 140 bis 150° wird die Lösung olivengrün, und es ist *1-Anthrachinoncarbonsäure*, $C_6H_4<\substack{\overset{2}{CO}\\CO}>\overset{6}{C_6H_3}.\overset{1}{CO}OH$, entstanden. Der *Aethylester* dieser schon früher bekannten Säure [1]) wird durch Erhitzen der Säure mit Phosphorpentachlorid auf 200° und Kochen des Productes mit Alkohol in

[1]) Liebermann und Bischoff, Ber. 13, 49.

gelben, bei 169° schmelzenden, in heifsem Alkohol leicht, in kaltem schwer löslichen Nadeln erhalten. — Die *Dibenzoylbenzoë-säure*, $C_6H_3(CO\overset{2.6}{C_6}H_5)_2.C\overset{1}{O}OH$, das zweite Einwirkungsproduct von Benzol und Chloraluminium auf Hemimellithsäure bei kurzer Einwirkungsdauer, wird aus dem in Wasser unlöslichen, harzigen Producte durch Lösen in Natronlauge und Ausfällen der erkalteten Lösung mit Salzsäure als krystallinischer Niederschlag erhalten. Sie löst sich in Alkohol und Aether leichter, als das weiter unten beschriebene Isomere und scheidet sich aus diesen Lösungen ölig aus. Der Schmelzpunkt liegt bei ungefähr 100°. — *1-,2-,3-Dibenzoylbenzoësäure*, $C_6H_3(CO\overset{2.3}{C_6}H_5)_2C\overset{1}{O}OH$, entsteht als Hauptproduct bei der Reaction von Aluminiumchlorid und Benzol auf Hemimellithsäure, wenn man nach Beendigung der ersten stürmischen Reaction noch fünf bis sechs Stunden unter Rückflufs erwärmt. Wird das Einwirkungsproduct mit heifsem Wasser behandelt und auf 40 bis 50° abkühlen gelassen, so bleibt ein theilweise krystallinischer Rückstand, der aus Eisessig umkrystallisirt wird. Diese Dibenzoylbenzoësäure schmilzt bei 208° und ist in Wasser fast unlöslich, in Alkohol und Aether leicht löslich. Bei der trockenen Destillation liefert sie *Phtalophenon*, woraus entweder auf die obige Formel oder auf das Vorliegen einer *Phtalophenoncarbonsäure*, $C_6H_3(COOH)\left\langle\begin{matrix}CO\\ \\C(C_6H_5)_2\end{matrix}\right\rangle O$, zu schliefsen ist.

Wird die Reaction von Chloraluminium und Benzol statt mit Hemimellithsäureanhydrid mit dem Anhydrid des Monokaliumsalzes in der Weise, wie bei der Darstellung von Benzoyl-o-phtalsäure, ausgeführt, so resultirt die in Wasser viel schwerer lösliche *Benzoylisophtalsäure*, $C_6H_3(C\overset{1.3}{O}OH).CO\overset{2}{C_6}H_5$. Diese ist in kaltem Wasser sehr wenig, etwas mehr in heifsem Wasser, leicht in Alkohol, weniger in Aether löslich. Aus verdünntem Alkohol wird sie in Nadeln oder Säulen vom Schmelzp. 260° erhalten. Beim Erwärmen mit concentrirter Schwefelsäure auf 140 bis 150° geht sie, wie das Isomere, in *1-Anthrachinoncarbonsäure* über. — *Fluoresceïne der Hemimellithsäure.* Wird Hemimellithsäure (1 Thl.) mit 1,3 Thln. Resorcin drei Stunden erhitzt, die erhaltene Schmelze pulverisirt und mit Wasser ausgekocht, so geht ein Theil in Lösung und scheidet sich beim Erkalten in feinen, gelben Nadeln aus. Der *unlösliche Theil* wird in Natriumcarbonat gelöst und durch Salzsäure in Form eines krystallinischen, röthlich-gelben, dem ge-

wöhnlichen Fluoresceïn sehr ähnlichen Niederschlags ausgefällt. Der Körper ist das *Anhydrid der 3-Fluoresceïncarbonsäure*,

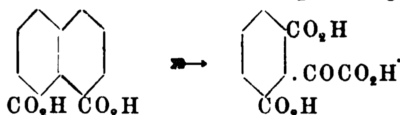


. Der Körper ist in Wasser unlöslich, in Alkohol wenig mit gelber Farbe. Die alkalischen Lösungen sind gelbroth mit wenig intensiver Fluorescenz. Beim Erhitzen mit Essigsäureanhydrid entsteht ein sich auf Alkoholzusatz in gelben Krystallen ausscheidender Körper, das *Monoacetylderivat*, $C_{21}H_9O_6(COCH_3)$, das erst über 300° schmilzt und in Ammoniak und Alkalien in der Kälte unlöslich ist. Erwärmt man mit Alkalien, so tritt Verseifung ein. — Der in heifsem Wasser lösliche Antheil der Resorcinschmelze ist die *6-Fluoresceïncarbonsäure*,



. Der Körper bildet röthlichgelbe Nadeln, schmilzt noch nicht bei 280°, löst sich kaum in kaltem Wasser, etwas besser in heifsem und leicht in Alkohol. Alkalien geben ähnlich dem gewöhnlichen Fluoresceïn fluorescirende Lösungen, doch ist die Fluorescenz weniger intensiv. Beim Erwärmen auf 150 bis 180° tritt keine Anhydridbildung ein. Verschmilzt man an Stelle des Hemimellithsäureanhydrids das Kaliumsalz desselben mit Resorcin, so werden dieselben Producte erhalten. — Erhitzt man Hemimellithsäureanhydrid mit m-Dimethylamidophenol, so erhält man ein in Alkalien mit violettrother Farbe lösliches *Rhodamin*. *H. G.*

C. Graebe und Fr. Bossel. Ueber Phenylglyoxyldicarbonsäure [1]). — Die früher [2]) kurz mitgetheilten Erfahrungen über die Oxydation der Naphtalsäure werden in ausführlicherer Weise beschrieben. Naphtalsäureanhydrid oder das direct aus Acenaphten erhaltene Oxydationsproduct werden in möglichst concentrirter alkalischer Lösung durch Kaliumpermanganat oxydirt:



Die gereinigte *Phenylglyoxyldicarbonsäure* ist in heifsem Wasser reichlich, weniger in kaltem löslich (8,37 Thle. in 100 Thln.

[1]) Ann. Chem. **290**, 206—216. — [2]) Ber. **26**, 1797.

Wasser bei 20°). Sie ist in Alkohol leicht, in Aether schwer löslich, in Benzol und Ligroin unlöslich. Aus Wasser krystallisirt sie in dicken Säulen oder Tafeln, welche 2 Mol. Krystallwasser enthalten, das langsam bei 100°, rasch bei 110° entweicht. Die Säure schmilzt bei 238° (corr.) unter Gasentwickelung. Sie ist dreibasich, liefert mit Phenylhydrazin ein Hydrazon, giebt aber mit fuchsinschwefliger Säure keine Aldehydreaction. Das *Baryumsalz*, $(C_{10}H_3O_7)_2Ba_3 + 4H_2O$, und das *Calciumsalz*, $(C_{10}H_3O_7)_2Ca_3 + 4H_2O$, sind in Wasser löslich. Das *Kaliumsalz* krystallisirt in Blättchen und entspricht bei 130° getrocknet der Formel $C_{10}H_3O_7K_3$. Das *Silbersalz*, $C_{10}H_3O_7Ag_3$, ist in Wasser wenig löslich. Der *Trimethylester*, $C_{10}H_3O_7(CH_3)_3$, durch Erwärmen des Silbersalzes mit Methyljodid dargestellt, bildet Krystalle, die bei 168° schmelzen. — Der *Dimethylester*, $C_{10}H_4O_7(CH_3)_2$, bildet sich aus der Säure, Methylalkohol und Chlorwasserstoff. Er krystallisirt gut, ist auch in Wasser löslich, schmilzt bei 154 bis 156° und entwickelt aus Carbonaten Kohlensäure. Entsprechend dem V. Meyer'schen Gesetze der Esterbildung ist die Formel $C_6H_3(CO_2CH_3)(COCO_2H)(CO_2CH_3)$ [1, 2, 3] anzunehmen. — Das *Hydrazon*, $C_6H_3(CO_2H)(C[N{-}NHC_6H_5]CO_2H)(CO_2H)$, erhält man sehr rein, wenn man wässerige Lösungen der Salze der Phenylglyoxyldicarbonsäure mit Phenylhydrazinhydrochlorid vermischt und nach kurzem Stehen mit Salzsäure übersättigt. Es scheiden sich farblose Blättchen vom Schmelzp. 205 bis 208° aus. Die freie Phenylglyoxylsäure wird beim Erwärmen mit Kaliumpermanganatlösung glatt in Hemimellithsäure, $C_6H_3(CO_2H)_3$ [1, 2, 3], übergeführt. Beim Erwärmen mit rothem Phosphor und Jodwasserstoff während 5 bis 6 Stunden auf 160° wird die Ketongruppe der Phenylglyoxylsäure reducirt, und gleichzeitig eine Molekel Kohlendioxyd abgespalten. Es entsteht auf diese Weise die *Toluoldicarbonsäure* (1,2,6-Methylisophtalsäure), $C_6H_3(CH_3)(CO_2H)(CO_2H)$ [1,2,6], welche bei 228 bis 230° schmilzt, in Wasser wenig, etwas mehr in Alkohol und Aether löslich ist. Die Säure ist verschieden von der Homophtalsäure, $C_6H_4(CH_2CO_2H)(CO_2H)$, welche dieselbe Zusammensetzung hat und auch hätte entstehen können. Ihr gut krystallisirendes *Baryumsalz* entspricht der Formel $C_9H_6O_4Ba + 2H_2O$. Beim Erhitzen der Phenylglyoxyldicarbonsäure bis auf 250° entweicht Wasser, Kohlensäure und Kohlenoxyd. Es bilden sich dabei drei Producte, ein Dilacton, Hemimellithsäureanhydrid und Benzaldehyddicarbonsäure. Um diese Körper von einander zu trennen, wird die Masse mit Wasser erwärmt, die beiden Säuren gehen in Lösung, das Dilacton bleibt

ungelöst. Aus dem eingedampften Filtrat schieden sich beim Versetzen mit starker Salzsäure Krystalle von Hemimellithsäure aus, welche in allen Eigenschaften mit der oben erwähnten Hemimellithsäure übereinstimmten. Aus der Mutterlauge dieser Krystalle konnte eine zweite, in Wasser sehr lösliche und gut krystallisirende Säure isolirt werden. Es ist dies die *Benzaldehyddicarbonsäure*, $C_6H_3(CHO)(CO_2H)(CO_2H)[1,2,6]$, welche bei 175 bis 178°, ohne sich zu zersetzen, schmilzt. Ihr *Baryumsalz* entspricht der Formel $C_9H_4O_5Ba + 2H_2O$. Die Lösung des Baryumsalzes giebt mit fuchsinschwefliger Säure Aldehydreaction, die alkoholische Lösung der Säure mit Phenylhydrazin ein Hydrazon. Das *Dilacton*, welches auch in Alkohol und Aether wenig löslich ist, schmilzt über 340°. Es löst sich in Natronlauge und wird durch Salzsäure wieder gefällt. Es liefert ein bei 86 bis 90° schmelzendes Phenylhydrazon, welches mit dem aus Benzaldehyddicarbonsäure gewonnenen identisch ist. Dadurch wird für das Dilacton die Formel $C_6H_3\begin{cases}CO>O\\CH<^{O}_{O}\\CO>\end{cases}$ wahrscheinlich gemacht. *Hr.*

Aldehyde.

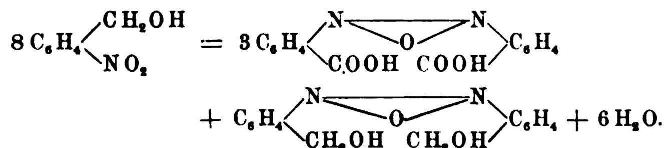
L. Bouveault. Neue Methode der Darstellung aromatischer Aldehyde [1]). — Werden substituirte Glyoxylsäuren (α-Ketoncarbonsäuren) mit Anilin auf dessen Siedepunkt erhitzt, so verwandeln sich dieselben unter Kohlensäure- und Wasser bspaltung in Phenylimidderivate: $R.CO.CO_2H + NH_2.C_6H_5 = R.CH{=}NC_6H_5 + CO_2 + H_2$. Diese substituirten Phenylimide sind aufserordentlich beständige Körper, welche im Vacuum bei erhöhter Temperatur ohne Zersetzung destillirt werden können und beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure leicht und glatt in Anilin und die entsprechenden Aldehyde gespalten werden: $R.CH{=}NC_6H_5 + H_2O = R.CO.H + NH_2C_6H_5$. Die folgenden Aldehyde sind auf dem beschriebenen Wege dargestellt worden: aus der p-Kresylglyoxylsäure (p-Tolylglyoxylsäure?) der *p-Toluylaldehyd*. Die m-Xylylglyoxylsäure giebt ein *Phenylimid*, welches unter 10 mm Druck bei ungefähr 190° siedet, und den m-Xylylaldehyd, $C_6H_3.COH.CH_3.CH_3[1, 2, 4]$, liefert. Der letztere siedet unter 10 mm Druck bei 99°; er stellt ein farbloses Oel von Bittermandelgeruch dar. Sein

---

[1]) Compt. rend. 122, 1543—1545.

Hydrazon schmilzt bei 114°, die entsprechende m-Xylylsäure, $C_6H_3 . CO_2H . CH_3 . CH_3$ [1, 2, 4] bei 125°. Die aus dem Camphercymol dargestellte Cymylglyoxylsäure führt zu einem *Aldehyd*, $C_{11}H_{14}O$, welcher unter 10 mm Druck bei 120° siedet und dessen angenehmer Geruch gleichzeitig an bittere Mandeln und Citronen erinnert. Sein Hydrazon schmilzt bei 133°. Das Anisol liefert ein Gemisch von substituirten Glyoxylsäuren, in welchem das m-Derivat nur in geringer Menge vorhanden ist. Man kann die Säuren durch Krystallisation reinigen und in die bereits bekannten Aldehyde überführen. Das Veratrol liefert mit einer Ausbeute von mehr als 90 Proc. die Veratrylcarbonsäure, $C_6H_3 . COCO_2H . OCH_3 . OCH_3$ [1, 3, 4]. Das entsprechende Phenylimid siedet bei 235° unter 10 mm Druck und kann leicht in den *Veratrylaldehyd* (Methylvanillin) umgewandelt werden. Das Dimethylresorcin führt zu einer bei 106° schmelzenden Glyoxylsäure und weiter zu einem ölförmigen *Phenylimid*, welches unter 10 mm Druck bei 245° siedet. Der entsprechende Aldehyd, $C_6H_3 . COH . OCH_3 . OCH_3$ [1, 2, 4], schmilzt bei 66° und siedet unter 10 mm Druck bei 165°. Sein Geruch ist dem des Heliotropins sehr ähnlich. Das Dimethylhydrochinon ist leicht überzuführen in den *Dimethylgentisinaldehyd*, $C_6H_3 . COH . OCH_3 . OCH_3$ [1, 2, 5], welcher bei 146° unter 10 mm Druck destillirt und in schönen, bei 51° schmelzenden Nadeln krystallisirt. *Hr.*

Hof und Kauffmann. Ueber elektrolytische Reductionsfähigkeit aromatischer Aldehyde [1]). — Die bei der elektrolytischen Reduction des m-Nitrobenzaldehyds in alkalischer wässeriger und alkoholischer Lösung neben m-Azobenzoësäure erhaltene geringe Ausbeute an m-Azobenzylalkohol erklärt sich durch das anormale Verhalten des m-Nitrobenzylalkohols gegen Alkali. Verfasser fanden, dafs letzterer durch Alkalien nach folgender Gleichung zersetzt wird:

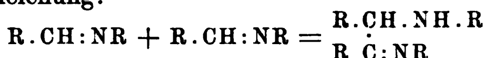


Der m-Azoxybenzylalkohol bildet gelbe Nadeln vom Schmelzp. 97°, der Azobenzylalkohol rothe Kryställchen vom Schmelzp. 120°. *Th.*

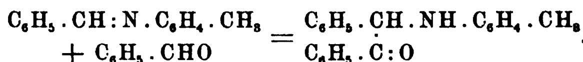
W. v. Miller und J. Plöchl. Ueber neue Reactionen der Anilverbindungen und neue Isomere derselben [2]). — Die Reactionen,

[1]) Chemikerzeit. 20, 242—243. — [2]) Ber. 29, 1729—1741.

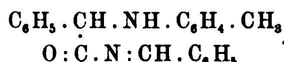
welche die Anilverbindungen, R.CH:NR, zeigen, sind so übereinstimmend mit denen der Aldehyde, R.CH:O, dafs die gleiche Bindungsart der Atome mehr als deren Qualität eine Rolle zu spielen scheint. Die Versuche, die der Benzoinbildung analoge Reaction zwischen 2 Molekeln *einer* aromatischen Anilverbindung im Sinne der Gleichung:



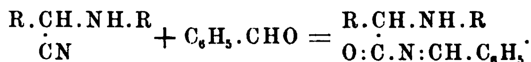
zu Stande zu bringen, sind nicht geglückt. Die Einwirkung von alkoholischem Cyankalium auf das zur Untersuchung angewandte Benzyliden-p-toluidin verläuft in viel complicirterer Weise, als es bei der Benzoinreaction der Fall ist. Es konnten als Producte dieser Reaction drei Körper isolirt werden. Der eine war eine ausgesprochene Säure, während die beiden anderen die gleiche empirische Zusammensetzung, $C_{22}H_{20}N_2O$, zeigten. Durch Einwirkung von Salzsäure werden die beiden Körper in Bittermandelöl, Ammoniak und Toluidophenylessigsäure gespalten. Ferner zeigt die Betrachtung ihrer empirischen Formel, dafs man ihre Molekel in gleiche Theile Benzyliden-p-toluidin, Bittermandelöl und Blausäure zerlegen kann. In der That erhält man auch die beiden isomeren Körper in guter Ausbeute, wenn man diese Componenten mit einander in Reaction bringt. Bei letzterem Procefs vollzieht sich, wenn auch nur zum kleinsten Theile, eine Condensation im Sinne der Benzoinbildung nach folgender Gleichung:



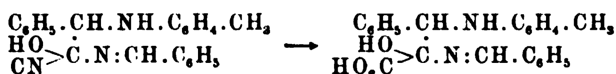
Da sich die isomeren Körper von dem oben genannten benzoinartigen Condensationsproduct durch ein Mehr von den Bestandtheilen der Blausäure unterscheiden, so ist ihre wahrscheinliche Constitution die folgende:



Diese durch die analytischen Ergebnisse wahrscheinlich gemachte Structur wird aber zur Gewifsheit durch die glatte Synthese, nach welcher sich die beiden isomeren Körper aus Toluidophenylessigsäurenitril und Bittermandelöl bei Gegenwart von Alkali bilden. Diese Reaction ist für alle substituirten Amidonitrile eine allgemeine und stellt eine neue Darstellungsweise substituirter Säureamide dar:



Bei der oben erwähnten, auf Benzoinbildung zielenden Reaction zwischen Benzylidentoluidin und Cyankalium bilden sich die drei besprochenen Körper in zwei Phasen. Zuerst geht ein Theil des Benzylidentoluidins in Nitril über, während ein anderer Theil in Bittermandelöl und Toluidin gespalten wird. Der frei gewordene Benzaldehyd reagirt nun in der alkalischen Lösung sofort mit dem Nitril im angedeuteten Sinne, während das Amin als solches vorhanden ist, zum Theil auch in Isonitril übergeht. Die Bildung der Säure erfolgt durch Anlagerung einer weiteren Molekel Blausäure an das gebildete Benzylidenderivat und Verseifung des Nitrils:



$$\begin{matrix} C_6H_5.CH.NH.C_6H_4.CH_3 \\ {}^{HO}_{CN}\!>\!\dot{C}.N{:}CH.C_6H_5 \end{matrix} \longrightarrow \begin{matrix} C_6H_5.CH.NH.C_6H_4.CH_3 \\ {}^{HO}_{HO_2C}\!>\!\dot{C}.N{:}CH.C_6H_5 \end{matrix}$$

Man kann dieses Nitril ebenfalls bekommen, wenn man auf Toluidophenylessigsäurenitril und Bittermandelöl alkoholisches Cyankalium einwirken läfst. Dagegen läfst sich das Nitril nicht, wie man erwarten darf, durch directe Anlagerung von Blausäure an die beiden isomeren Körper erhalten. Die Isomerie dieser letzteren kann als Stickstoffstereomerie, die sich von dem doppelt gebundenen Kohlenstoffstickstoffpaar ableitet, aufgefafst werden. Doch weisen beide Formen gröfsere Unterschiede in ihrem Verhalten auf und besitzen gröfsere Stabilität, als die bisher bekannten Stickstoffisomeren. Diese Erscheinung kann mit dem Umstande in Zusammenhang gebracht werden, dafs aufser dem Stickstoffatom mit Kohlenstoffdoppelbindung das andere mit drei einfachen Bindungen an drei verschiedene Radicale verknüpft ist. Der letztere Umstand kann ebenfalls zum Auftreten von isomeren Formen Veranlassung geben [1]). Aus dem experimentellen Theil der Abhandlung (von Chr. Rampini) möge in ausführlicherer Weise die Darstellung, die Trennung, das Verhalten und die Ueberführung der beiden isomeren Anilverbindungen in einander Erwähnung finden. 100 g Benzyliden-p-toluidin, gelöst in 1 Liter Alkohol, wurden mit 50 g Cyankalium 30 Stunden lang gekocht. Die tief braunroth gewordene alkoholische Lösung wurde in viel Wasser gegossen und die abgetrennte fest gewordene Fällung mit einer Mischung von Alkohol und Aether zur Entfernung der Schmieren digerirt, und hierauf mit Benzol ausgekocht. Auf Zusatz von Petroläther krystallisirt aus dem Benzol ein Körper, der nach zweimaligem Umkrystallisiren aus Alkohol bei 197° schmilzt. Die Substanz bildet glasglänzende, monokline Prismen,

[1]) Ber. 29, 1462.

die über Schwefelsäure verwittern. Sie ist unlöslich in Aether, löslich in Alkohol, Benzol und Chloroform. In alkoholischem Kali löst sie sich leicht auf; Blausäure lagert sich nicht an. Der in Benzol unlösliche Theil des Reactionsproductes wurde mit Alkohol, dann mit Aether ausgekocht und hierauf aus Amylalkohol umkrystallisirt. Nach dieser Reinigung lag eine einheitliche Verbindung vom Schmelzp. 261° vor. Der Körper krystallisirt in sehr kleinen Nädelchen, ist unlöslich in Aether, sehr schwer löslich in heifser Essigsäure, Anilin und Amylalkohol, leicht löslich in kochendem Nitrobenzol. Der erhaltene Körper ist isomer mit der Substanz vom Schmelzp. 197° und besitzt die oben angegebene Zusammensetzung. Das alkalische Filtrat von der oben erwähnten Fällung enthält eine Säure in Lösung, die auf Zusatz von Salzsäure abgeschieden wird. Durch Lösen in Natronlauge, nochmaliges Ausfällen und wiederholtes Umkrystallisiren aus Alkohol erhält man sie in kleinen, weichen Prismen, die bei 213° unter Kohlensäureentwickelung schmelzen. Die Umwandlung der beiden isomeren Körper vom Schmelzp. 197° und 261° in einander kann durch Erwärmen mit alkoholischem Kali bewirkt werden. Hierbei geht der bei 197° schmelzende Körper leicht in Lösung. Beim Abkühlen scheidet sich eine reichliche Krystallisation aus, welche aus dem sehr unbeständigen Kaliumsalz des hoch schmelzenden Körpers besteht. Aus dieser kann derselbe nach Entfernung des Alkalis durch heifses Wasser mit allen seinen Eigenschaften und dem Schmelzp. 261° gewonnen werden. Von dem niedrig schmelzenden Körper waren zwei Drittel der angewandten Menge in Lösung geblieben. Der hoch schmelzende Körper ist in alkoholischem Kali viel schwerer und nur bei Anwendung gröfserer Mengen des letzteren vollständig löslich. Die Lösung erstarrt beim Abkühlen vollständig krystallinisch. Diese Krystallisation stellt das Kaliumsalz des unverändert gebliebenen Körpers dar. Aus dem Filtrat wurde durch Wasser der bei 197° schmelzende Körper ausgefällt. Ein Drittel der angewandten hoch schmelzenden Modification war in die niedriger schmelzende übergegangen. Durch alkoholische Lösung von Cyankalium kann beim Erhitzen der Körper vom Schmelzp. 197° fast vollständig in den hoch schmelzenden umgewandelt werden, während aus dem hoch schmelzenden nur wenig von dem bei 197° schmelzenden entsteht. Beim Erhitzen über ihren Schmelzpunkt an der Luft, sowie beim Erhitzen mit alkoholischem Ammoniak auf 120° geht die niedriger schmelzende Verbindung quantitativ in den Körper vom Schmelzp. 261°

über. Bei der Condensation von Benzaldehyd mit Benzyliden-p-toluidin durch Cyankalium entsteht in der Hauptsache der hoch schmelzende Körper. Durch Alkohol und Aether wurde dem Reactionsproduct eine ölige Masse entzogen, die nach der Entfernung von Benzaldehyd und Toluidin mittelst Wasserdampfes ein rothbraunes Harz zurückliefs, aus welchem durch siedenden Alkohol ein in schönen, gelben Nadeln krystallisirender Körper vom Schmelzp. 145° gewonnen werden konnte, der sich als identisch mit dem von Voigt [1]) durch Erhitzen von Benzoin mit Toluidin dargestellten p-Tolilbenzoin erwies. Bei der Condensation von Benzaldehyd mit dem Nitril der Phenyltoluidoessigsäure unter Mitwirkung von Kalihydrat in alkoholischer Lösung bei höherer Temperatur wurden die beiden isomeren Körper so ziemlich zu gleichen Theilen erhalten, in der Kälte entstand fast nur die Krystallisation vom Kaliumsalz des höher schmelzenden Körpers, während ein Theil der Ingredientien unverändert blieb. Bei Einwirkung von Cyankalium auf ein Gemisch von Phenyltoluidoessigsäurenitril und Benzaldehyd bildete sich schon in der Kälte eine krystallinische Ausscheidung, welche unter Zersetzung bei 262° schmilzt und als das oben erwähnte Nitril der bei 213° schmelzenden Säure angesehen werden mufs, wie ihre Zusammensetzung und der Umstand, dafs sie durch Verseifung mit alkoholischem Kali in diese Säure übergeführt werden kann, erwiesen. Bei der Aufspaltung der beiden isomeren Körper durch Salzsäure wurde Phenyltoluidoessigsäure vom Schmelzp. 178 bis 182° erhalten, die auch bei der Spaltung der Säure vom Schmelzp. 213° entstand. Nach Stöckenius [2]) schmilzt die Phenyltoluidoessigsäure zwischen 167 und 170°. Es zeigte sich jedoch, dafs diese Angabe zu niedrig ist, da die aus dem Nitril, welches aus Benzyliden-p-toluidin und Blausäure quantitativ entsteht, zu gewinnende Phenyltoluidoessigsäure den oben angegebenen Schmelzpunkt von 178 bis 182° besitzt. Aus der Säure vom Schmelzp. 213° wurde durch Kochen mit überschüssigem Essigsäureanhydrid das in weifsen, seideglänzenden Nadeln krystallisirende Anhydrid dargestellt, welches bei 215° ohne Zersetzung schmilzt. *Hr.*

P. Schultze. Verfahren zur Darstellung von Benzoësäure bezw. Benzaldehyd aus Benzotrichlorid bezw. Benzalchlorid [3]). — Die bei dem früher angegebenen Verfahren [4]) angeführten Contactsubstanzen bei der Umsetzung von Benzotrichlorid oder Benzal-

[1]) JB. f. 1886, S. 1655. — [2]) JB. f. 1878, S. 779. — [3]) Patentbl. 2, 183; D. R.-P. Nr. 85493 vom 10. Sept. 1895. — [4]) Patentbl. 1895, S. 695.

chlorid mit Wasser können mit gleichem Erfolge durch metallisches Eisen (Pulver, Späne u. s. w.) ersetzt werden. *Sd.*

A. Fagard. Verbindung von Benzaldehyd mit Lithiumsulfit [1]. — Diese Verbindung, $C_7H_6O, LiHSO_3 + 1^1/_2 H_2O$, bildet sich beim Einleiten von Schwefligsäureanhydrid in eine wässerige Suspension von Lithiumcarbonat, in welche Benzaldehyd langsam tropfenweise einfliefst. Das Product wird am besten unter vermindertem Druck abgedampft. Es krystallisirt in kleinen, farblosen Prismen und ähnelt der analogen Natriumverbindung. *Hr.*

Charles M. Luxmoore. Die Benzaldoxime und ihre Derivate [2]. — Um Anhaltspunkte zur Entscheidung der Frage zu gewinnen, ob die Isomerie der Benzaldoxime und ihrer Abkömmlinge auf Structurverschiedenheit oder stereochemische Unterschiede zurückzuführen sei, wurden sorgfältige Untersuchungen dieser Verbindungen vorgenommen. Der Schmelzpunkt des aus Petroleumäther umkrystallisirten Benzantialdoxims ist 34°, wird jedoch durch Spuren von Unreinigkeiten um mehrere Grad herabgedrückt. Das Abhängigkeitsverhältnifs der Siedepunkte des Antialdoxims vom herrschenden Druck ist durch ein beigegebenes Curvendiagramm veranschaulicht. *Benzantialdoxim-hydrochlorid* fällt augenblicklich als weifser, pulveriger Niederschlag aus beim Einleiten von trockenem Chlorwasserstoff in eine auf 0° abgekühlte ätherische Lösung des Aldoxims. Es schmilzt allmählich zwischen 103 und 105° und wird beim Behandeln mit verdünntem, wässerigem Ammoniak bei Gegenwart von Eisstücken in das Antibenzaldoxim zurückgeführt, welches in öligen Tropfen erscheint. Werden diese mit Aether extrahirt und die ätherische Lösung zum Verdunsten gebracht, so erstarrt der Rückstand, wenn derselbe mit einem Krystall des Antialdoxims in Berührung kommt. Wenn dagegen Chlorwasserstoff in eine ätherische Lösung des Antialdoxims bei gewöhnlicher Temperatur eingeleitet wird, so entwickelt sich Wärme, und die bekannten perlglänzenden Blättchen des *Benzsynaldoximhydrochlorids* werden allmählich niedergeschlagen. Das durch Umkrystallisiren gereinigte Product schmilzt bei raschem Erhitzen bei 66 bis 67°. Es entsteht selbstverständlich auch bei Einwirkung von Chlorwasserstoff auf das Synaldoxim. Der Unterschied der beiden isomeren Hydrochloride tritt sofort beim Anfeuchten mit Wasser oder besser mit wässerigem Ammoniak hervor. Beide wer-

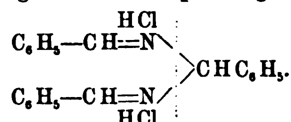
[1] Pharm. J. 6, [2] 145—148; Ref.: Chem. Soc. J. 70, Abstr. I, 39. — [2] Chem. Soc. J. 69, 177—192.

den dissociirt, allein dabei liefert das erste die öligen Tropfen des Antialdoxims, während das zweite anscheinend keine Veränderung erleidet, da das Synaldoxim ein weifses, krystallinisches Pulver bildet, welches sich nur, falls die Säure nicht neutralisirt wird, bei gewöhnlicher Temperatur in das ölige Antialdoxim verwandelt, während es bei Gegenwart von Eis durch Aether ausgezogen werden kann, bei dessen Verdunsten es nur wenig mit Antialdoxim verunreinigt zurückbleibt. Das Hydrochlorid des Antialdoxims geht schon beim Versuche, dasselbe durch Krystallisation zu reinigen, durch den blofsen Act der Lösung in die isomere Verbindung über. Selbst bei Temperaturen unter 0° konnten durch Einwirkung von Bromwasserstoff Jodwasserstoff und Fluorwasserstoff aus dem Antialdoxim nur die Synderivate erhalten werden. *Benzsynaldoximhydrobromid* schmilzt bei 77 bis 78°. Es ist ein weifses Pulver, welches am Licht gelb wird. *Benzsynaldoximhydrojodid* ist unbeständig und wird an der Luft schnell gelb. *Benzsynaldoximdihydrofluorid*, C_7H_6NOH, H_2Fl_2, schmilzt unscharf zwischen 50 und 60°. Diese drei Haloidverbindungen liefern bei der Zersetzung nur Benzsynaldoxim. Wenn Benzantialdoxim allmählich zu concentrirter Schwefelsäure hinzugegeben wird, so werden die ersten Portionen vollständig gelöst; sobald die zugegebene Menge das äquimolekulare Verhältnifs erreicht hat, steigt die Temperatur und das Ganze erstarrt zu einer weifsen, harten, zerfliefslichen Masse von *Benzsynaldoximsulfat*. Wenn jedoch Schwefelsäure und Benzantialdoxim in ätherischer Lösung allmählich gemischt und dabei in einer Kältemischung gehalten werden, so scheidet sich ein Oel ab, das *Sulfat des Benzantialdoxims*, C_7H_6NOH, H_2SO_4, aus welchem bei Behandlung mit wässerigem Ammoniak bei 0° das Antialdoxim regenerirt wird. Dieses Oel wird schnell fest, besonders beim Reiben, auch wenn die Temperatur unter 0° verharrt. Der so erhaltene Körper ist Synaldoximsulfat. Die Leichtigkeit, mit welcher das Oxim vom höheren Schmelzpunkt durch Erwärmung oder Einwirkung von verdünnten Säuren in sein Isomeres übergeführt wird, und das umgekehrte Verhalten der Salze spricht mehr für die stereoisomere Natur dieser Oxime, als für deren Structurverschiedenheit. Die Vermuthung, dafs die Beständigkeit der Antialdoximsalze durch das Eintreten von Säurecomplexen gröfseren Atomgewichtes vermindert werde, ist nicht haltbar, da das Dihydrofluorid, dessen Säurecomplex wenig gröfser als der des Hydrochlorids ist, in der Antiform nicht existenzfähig zu sein scheint, während die Existenz des Antioximsulfates, dessen Säurecomplex bedeutend gröfsere Masse besitzt, unzweifelhaft nach-

gewiesen werden konnte. Wenn gleiche Mengen von Benzantialdoxim und Methylbromid einige Stunden lang in methylalkoholischer Lösung auf 80 bis 90° erhitzt werden, so entsteht das Hydrobromid eines Methylderivates, welches bei 67 bis 67,5° schmilzt. Dasselbe wird schon durch kaltes Wasser zersetzt, bei dessen Einwirkung der Geruch von Benzaldehyd auftritt. Dennoch kann die Base isolirt werden, wenn trockenes Ammoniak in die alkoholische Lösung des Hydrobromids eingeleitet wird. Man erhält nach völligem Abscheiden des Ammoniumbromids durch Aether beim Verdunsten der alkoholischen Lösung im Vacuum ein farbloses Oel, welches beim Reiben zu einer wachsähnlichen Masse erstarrt, die zu einem anscheinend amorphen Pulver zertheilt werden kann. Die so erhaltene Substanz schmilzt unscharf bei 45 bis 49° und besitzt die Zusammensetzung $C_6H_5CHNOCH_3$. Dieselbe ist ein *Stickstoffäther des Benzaldoxims*, welcher jedoch mit dem bekannten aus Benzsynaldoxim erhaltenen nicht identisch ist. Er besitzt keinen constanten Schmelzpunkt, sondern geht beim Aufbewahren ohne Anwendung von Wärme spontan innerhalb weniger Tage in den von Goldschmidt beschriebenen Stickstoffäther vom Schmelzp. 81 bis 82° über. Im Gegensatz zu letzterem ist derselbe unbeständig gegenüber Wasser und neutralen Salzlösungen und reducirt, frisch bereitet, die Fehling-sche Lösung. Seine Constitution als Stickstoffäther wurde nachgewiesen durch die Spaltung in Benzaldehyd- und β-Methylhydroxylamin, welche er bei Destillation mit verdünnter Salzsäure erleidet. Das zur Vergleichung dargestellte Hydrobromid des sogenannten Stickstoffäthers des Benzsynaldoxims zeigte zwar fast denselben Schmelzpunkt (66 bis 67°) wie das beschriebene Präparat aus Antialdoxim, allein die daraus abgeschiedene Base schmolz bei 82 bis 83°, wurde weder durch Wasser zersetzt, noch reducirte sie die Fehling'sche Lösung. Da die Benzaldoxime zwei Reihen von Alkylderivaten bilden, welche als Sauerstoffäther aufgefafst werden müssen, so ist durch die Entdeckung des beschriebenen isomeren Stickstoffäthers dargethan, dafs auch die Stickstoffäther in zwei isomeren Reihen existenzfähig sind. Für diese vier Alkylderivate sind nur zwei Structurformeln zulässig. Es ist demnach klar, dafs Stereoisomerie bei den Alkylderivaten der Benzaldoxime angenommen werden mufs und folgerichtig auch die Annahme einer solchen bei den Oximen selbst zulässig erscheint. Das Product der Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf Benzantialdoxim erstarrt beim Abkühlen auf —10° bei beständigem Rühren. Es schmilzt zwischen 14 und 16°. In Ueber-

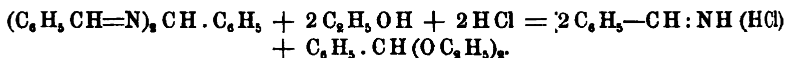
einstimmung mit den Angaben Minunni's[1]) bildete sich beim Einleiten von trockenem Chlorwasserstoff in die gekühlte ätherische Lösung des Acetylantibenzaldoxims Benzonitril und als secundäre Producte auch bei Ausschlufs aller Feuchtigkeit Benzamid und dessen Hydrochlorid. Die Bildung des Benzonitrils ist zu erklären unter der Annahme eines allerdings nicht isolirbaren Zwischenproductes, eines Hydrochlorids der Acetylverbindung, welche durch Abspaltung von Chlorwasserstoff und Essigsäure das Benzonitril liefert. Wird Benzantialdoxim, in äufserst wenig Aether gelöst, in einen Ueberschufs von Phosphortrichlorid bei einer Temperatur unter 0° gegeben, so entsteht ein Niederschlag, ohne dafs sich Chlorwasserstoff entwickelt. Der Niederschlag verwandelt sich selbst in einem in einer Kältemischung befindlichen Gefäfs unter heftiger Chlorwasserstoffentwickelung in Benzonitril. Es scheint also das sehr unbeständige *Chlorsubstitutionsproduct* des *Benzantialdoxims*, $C_6H_5.CH:NCl$, zu sein, welches eine weifse, in Phosphortrichlorid unlösliche, in Aether mäfsig lösliche Substanz vorstellt. Aus Benzsynaldoxim konnte bei gleicher Behandlung das Chlorsubstitutionsproduct nicht erhalten werden. Dasselbe ist so unbeständig, dafs es sich noch in der Flüssigkeit unter Chlorwasserstoffentwickelung zersetzt. Diese Verschiedenheit des Verhaltens der beiden Oxime gegenüber Phosphortrichlorid bewährt die denselben zugeschriebenen stereoisomeren Configurationen. *Hr.*

M. Busch. Ueber Benzylidenimid[2]). — Das aus *Phenylthiobiazolonbenzalsulfim*, durch Spaltung mit Salzsäure gewonnene *„Benzylidenimid“* stimmt in seinem Verhalten gegen Wasser und Alkohol mit einem Product überein, welches vor Jahren von Eckmann[3]) gewonnen wurde, indem er über Hydrobenzamid zuerst trocknen Chlorwasserstoff und dann längere Zeit trockne Luft leitete. Verfasser glaubt, dafs sich hierbei das salzsaure Benzylidenimid (resp. ein Polymeres desselben) unter Mitwirkung geringer Mengen Feuchtigkeit und Abspaltung von Benzaldehyd bilde:



Ein anderes *Verfahren zur Darstellung des Benzylidenimids* fand sich in der Einwirkung alkoholischer Salzsäure auf Hydrobenzamid, wobei noch Benzylidendiäthyläther gebildet wird:

[1]) Gazz. chim. ital. 22, II, 174. — [2]) Ber. 29, 2143—2148. — [3]) JB. f. 1859, S. 317.



$$(C_6H_5CH{=}N)_2CH.C_6H_5 + 2C_2H_5OH + 2HCl = 2C_6H_5{-}CH{:}NH(HCl) + C_6H_5.CH(OC_2H_5)_2.$$

Hydrobenzamid wird in 8 bis 10 Thln. Benzol gelöst, mit der berechneten Menge wasserfreien Alkohols versetzt und unter Kühlung auf + 5° Chlorwasserstoff übergeleitet. Es scheiden sich Spuren Salmiak aus, von denen filtrirt wird. Beim Erwärmen auf 50 bis 60° scheidet sich das Chlorhydrat des Benzylidenimids in schneeweifsen, glänzenden Blättchen ab. Die Mutterlauge hinterläfst beim Abdestilliren des Benzols Benzylidendiäthyläther, dem geringe Mengen Benzaldehyd beigemischt sind. *Benzylidenimidchlorhydrat*, Schmelzp. 181°, läfst sich aus Eisessig umkrystallisiren und ist in anderen Solventien entweder unlöslich oder wird von ihnen zersetzt. Wasser liefert momentan Benzaldehyd und Salmiak, Alkohol Benzylidendiäthyläther und Salmiak. Die Molekulargewichtsbestimmung nach der Gefrierpunktsmethode in Eisessig ergab Resultate, aus welchen der Verfasser schliefst, dafs dem Salz die doppelte Molekulargröfse des eigentlichen Benzylidenimidchlorhydrats zukomme. Er verweist auf die diesbezügliche Analogie mit den von W. v. Miller und J. Plöchl[1]) an den Schiff'schen Basen gemachten Beobachtungen. Die dem Chlorhydrat entsprechende Base selbst darzustellen, mifslang, es trat stets Bildung von Hydrobenzamid und Ammoniak ein. Danach könnte man versucht sein, das Salz als ein Doppelsalz von salzsaurem Hydrobenzamid und Salmiak aufzufassen, welches die gleiche procentische Zusammensetzung hätte. Gegen diese Auffassung spricht aber 1. die Bildung des Salzes aus Biazolonbenzalsulfim; 2. der Mifserfolg des Versuches, ein solches Doppelsalz direct aus den Componenten zu gewinnen; 3. die vollkommene Analogie mit dem salzsauren Cinnamylidenimid, bei welchem die Möglichkeit, dafs es ein Doppelsalz von salzsaurem Hydrocinnamid mit Salmiak sei, darum ausgeschlossen scheint, weil das salzsaure Hydrocinnamid von Wasser nicht zersetzt wird. In mancher Hinsicht verhält sich das Benzylidenimidchlorhydrat analog den Aldehyden; so liefert Anilin unter Selbsterwärmung *Benzylidenanilin*, Phenylhydrazin *Benzylidenphenylhydrazon*, beide Male neben Salmiak. — *Benzylidenimidsulfat* kann analog wie das Hydrochlorat oder aber durch Spaltung des Hydrobenzamids durch die berechneten Mengen concentrirter Schwefelsäure und Alkohol in Eisessiglösung gewonnen werden. Von dem zunächst ausfallenden Ammonsulfat wird filtrirt und das Product durch Aether oder

---

[1]) Ber. 25, 2025.

Benzol gefällt. Es enthält stets noch etwas Ammonsulfat, gleicht übrigens in allen Eigenschaften dem Chlorhydrat, nur wird es von Wasser nicht so momentan zersetzt wie dieses, es schmilzt bei 144°. *Tf.*

Br. Lachowicz. Ueber die Condensation des Benzaldehyds mit Acetessigester mittelst aromatischer Amine [1]). — Während unter dem Einflufs von primären und secundären Alkylaminen Benzaldehyd und Acetessigester sich bekanntlich zum 1,5-Diketon condensiren, liefert Acetessigester mit Aldehyden unter Mitwirkung von Ammoniak Pyridinderivate, z. B. den Hydrocollidindicarbonsäureester [2]) und den Phenylhydrolutidindicarbonsäureester [3]). Versuche, mit Hülfe von Aminen sticksotffhaltige, den genannten Verbindungen analoge Körper zu erhalten, führten nicht zu dem gewünschten Ziele, es wurde nur eine condensirende Wirkung beobachtet. Zur Erkenntnifs der Ursachen der verschiedenen Wirkung der Amine und des Ammoniaks hat Verfasser Versuche angestellt, die zum Zweck hatten, die Reactionen bei verschiedenen Bedingungen zu untersuchen, damit womöglich Zwischenproducte erhalten werden könnten. Im Anschlufs an diese Versuche zeigte sich, dafs die Alkylamine vielfach die condensirende Wirkung der Alkalilaugen ausüben können. So wird der von Japp und Streatfield [4]) aus Phenanthrenchinon und Acetessigester mittelst Kalilauge dargestellte Phenanthroxylenacetessigester auch unter Anwendung von Piperidin erhalten. *Einwirkung von Ammoniak.* Benzaldehyd und Acetessigester liefern unter dem Einflufs von Ammoniak bei gewöhnlicher Temperatur neben dem von Schiff und Puliti [5]) in der Wärme erhaltenen Hydrophenyllutidincarbonsäureester eine vom Verfasser Hydrobenzacetessigesterimid genannte Verbindung vom Schmelzp. 129°, die beim Erwärmen ihrer alkoholischen Lösung mit Acetessigester in Hydrophenyllutidindicarbonsäureester übergeht. Es wird ihr folgende Formel zugeschrieben:

$$\begin{matrix} C_6H_5.CH \diagdown & & CH_3 \\ & N & | \\ C_6H_5.CH \diagup & NH- & C{=}CH.COO.C_2H_5. \end{matrix}$$

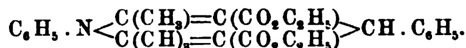
Der Körper bildet sich auch aus Hydrobenzamid und Acetessigester unter Abspaltung von Ammoniak und Benzaldehyd:

$$(C_6H_5.CH)_3N_2 + 2\,C_6H_{10}O_3 = 2\,C_6H_5.CHO + C_{19}H_{23}O_4N + NH_3.$$

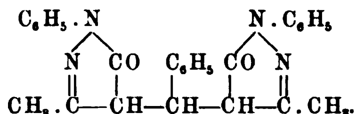
Einwirkung von Anilin. Benzylidenanilin giebt mit Acetessigester in alkoholischer Lösung nach zwei Wochen langem Stehen bei

[1]) Monatsh. Chem. 17, 343—360. — [2]) Ann. Chem. 215, 74. — [3]) Ber. 16, 1607. — [4]) Daselbst, S. 275. — [5]) Daselbst, S. 1607.

Zimmertemperatur Diphenylhydrolutidindicarbonsäureester vom Schmelzp. 159 bis 160°:



Leicht löslich in Benzol, schwerer in Aether und Ligroin. Die Krystalle zeigen eine schwache hellblaue Fluorescenz. Derselbe Körper entsteht auch aus Anilacetessigester durch Erwärmen mit Benzaldehyd und Acetessigester und liefert durch Verseifung die zugehörige Säure vom Schmelzp. 165°. *Einwirkung von p-Toluidin.* Acetessigester, Benzaldehyd und p-Toluidin liefern den p-Tolylphenylhydrolutidindicarbonsäureester, der bei 133° ohne Zersetzung schmilzt. Durch Verseifung wurde nur eine Carboxylgruppe abgespalten. Die so erhaltene p-Tolylphenylhydrolutidincarboxäthylmonocarbonsäure schmilzt unter Zersetzung bei 160°. *Einwirkung von Phenylhydrazin.* Während Phenylhydrazin mit Aldehyden und Acetessigester in alkoholischer Lösung immer Benzylidenhydrazon liefert, giebt Acetessigesterhydrazon mit Benzaldehyd 4-Benzylidendi-1, 3, 5-phenylmethylpyrazolon:



Dieser Körper krystallisirt mit $^1/_2$ Mol. Alkohol und schmilzt bei 165° unter Abgabe des Alkohols. Das Geschmolzene, in Alkohol aufgelöst, giebt den ursprünglichen Körper wieder. Der alkoholfreie Körper, Schmelzp. 154°, wurde auch durch Condensation des Phenylmethylpyrazolons mit Benzaldehyd in Benzollösung gewonnen. Verbindung mit $^1/_2$ Mol. Methylalkohol schmilzt bei 148°. Mit alkoholischer Salzsäure entsteht die Verbindung $C_{27}H_{24}O_2N_4 . HCl + C_2H_5OH$, welche bei 232° unter Zersetzung schmilzt. Mit wässerigem Ammoniak wurde eine bei 166° unter Zersetzung schmelzende, der Formel $C_{27}H_{24}O_2N_4 . NH_3 + {}^1/_2 H_2O$ entsprechende Verbindung erhalten, mit Piperidin eine bei 196° unter Zersetzung schmelzende Verbindung von der Zusammensetzung $C_{27}H_{24}O_2N_4 . C_5H_{11}N + {}^1/_2 C_2H_5OH$. *Th.*

E. Wörner. Beiträge zur Beurtheilung der Isomerie der Trithioaldehyde [1]). — Als Ergebnifs seiner Untersuchungen stellt der Verfasser folgende Sätze auf: 1. Substituirte aromatische Aldehyde liefern zwei stereoisomere Trithioaldehyde nur dann, wenn die Substituenten positiver oder indifferenter Natur sind, während

[1]) Ber. 29, 139—160.

negative Substituenten ein Ausbleiben der niedriger schmelzenden *α*-Form bewirken, so dafs von ihnen jeweils nur *ein* Trithioderivat existirt, welches der *β*-Modification, d. h. der „cis-trans"-Configuration entspricht. Wird der saure Charakter der Phenolhydroxylgruppe durch Methyliren oder Benzyliren aufgehoben, so entstehen wieder *beide* stereoisomeren Trithioderivate. Wird dagegen das Wasserstoffatom der Phenolhydroxylgruppe durch das ebenfalls saure Benzoylradical ersetzt, so bildet sich wieder nur *ein* *β*-Trithioderivat. 2. Alle *α*-Trithioderivate lassen sich durch Jod in die *β*-Trithioderivate umlagern. 3. Die Trithioaldehyde bilden sich im Allgemeinen leichter bei den Phenolaldehyden und denjenigen aromatischen Aldehyden, welche negative Substituenten im Benzolkern enthalten (d. h. es sind bei ihnen weniger Condensationsmittel erforderlich), als die Trithioaldehyde derjenigen Abkömmlinge des Benzaldehyds, in welchen sich positive Substituenten befinden. Wenn negative Substituenten vorhanden sind, so entstehen in einzelnen Fällen auch Trithioaldehyde bei Abwesenheit von Condensationsmitteln. Die in der Arbeit als neu beschriebenen Verbindungen sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt:

Aldehyd	Trithioderivate		Bemerkungen betr. Krystallbenzol u. s. w.	Mol.-Gew.	
	α	*β*		gefunden	ber.
Benzylparaoxybenzaldehyd . .	127°	198—199°	*β* 2 Mol. Benzol	658, 673	684
Vanillin	—	235—237°	2 Mol. Benzol	—	—
Benzoylvanillin . .	—	164°	ohne Benzol	807	816
Methylvanillin . .	168°	220°	*β* 2 Mol. Benzol; 2 Mol. Thiophen	560	546
Piperonal	183°	236°	*β* 3 Mol. Benzol	514	498
Gentisinaldehyd .	—	190°	2 Mol. Krystallalkohol	—	—
Dimethylgentisinaldehyd	95—96°	180°	*β* 2 Mol. Benzol	560, 532	546
Cuminaldehyd . .	165°	205°	*β* 3 Mol. Benzol	476	492
Metatoluylaldehyd	144°	225°	*β* 3 Mol. Benzol	413, 390	408
Paratoluylaldehyd.	149—150°	180°	*β* 3 Mol. Benzol	386	408
Orthobrombenzaldehyd	75°	155°	*β* 1 Mol. Benzol	595, 600	603
Parabrombenzaldehyd	174°	203°	*β* 1 Mol. Benzol	608	603
Metanitroanisaldehyd	—	108°	ohne Krystallbenzol oder -alkohol	—	—
Metanitrocuminaldehyd	—	118°	ohne Krystallbenzol oder -alkohol	—	—
Dinitroanisaldehyd	—	188°	ohne Krystallbenzol oder -alkohol	—	—

Kopp[1]) hatte die Beobachtung gemacht, dafs die drei isomeren Oxybenzaldehyde immer nur je ein Trithioderivat liefern. Diese Beobachtung wurde bezüglich des p-Oxybenzaldehyds bestätigt. Das erhaltene Trithioderivat entspricht der β-Modification, da es durch Jod nicht verändert wird, wofür noch ein weiterer directer Beweis dadurch erbracht wurde, dafs sein Benzylderivat identisch ist mit dem aus Benzyl-p-oxybenzaldehyd gewonnenen β-Trithioderivat. Zur Darstellung der Trithioderivate wurde im Allgemeinen derart verfahren, dafs man die alkoholische Lösung des Aldehyds nach Vermischen mit variabelen Mengen alkoholischer Salzsäure mit Schwefelwasserstoff sättigte. Die Einhaltung niederer Temperatur ist die Bedingung für das Entstehen der α-Modification, welche stets leichter löslich ist als die β-Modification. Bezüglich der Einzelheiten, insbesondere der Löslichkeitsverhältnisse der isomeren Modificationen und deren Trennung, sowie der zum Theil neuen Darstellungsmethoden der Ausgangssubstanzen mufs auf das Original verwiesen werden. *Hr.*

R. Gnehm und E. Bänziger. Ueber die bei der Chlorirung von Benzaldehyd auftretenden Producte und einige Derivate derselben[2]). — Aus dem bei Behandlung von Benzaldehyd mit Jod und Antimonpentachlorid entstehenden Gemisch verschiedener Verbindungen wurden die Aldehyde von Nichtaldehyden durch Bisulfitlösung getrennt. Der unlösliche Antheil des Rohproductes wurde durch Krystallisation und Sublimation in reines Perchlorbenzol übergeführt. Das aus der Bisulfitlösung durch Säuren abgeschiedene Aldehydgemisch lieferte bei fractionirter Destillation bis 231° ein Gemenge von o- und m-Monochlorbenzaldehyd, welche durch Ueberführung in die entsprechenden Chlorbenzoësäuren vom Schmelzp. 137 und 152° gekennzeichnet wurden. Der bei 231 bis 238° übergehende Theil enthält 2,5-Dichlorbenzaldehyd, in der dritten Fraction befindet sich 3,4-Dichlorbenzaldehyd. Die aus letzterem erhaltene Säure hat den Schmelzp. 203°. Aufserdem trat bei der Destillation als Zersetzungsproduct Tetrachlorbenzol auf. Der *2,5-Dichloraldehyd*[3]), welcher als vorherrschendes Product auftritt, lieferte folgende Derivate: Das *Oxim* bildet unsymmetrische, glasglänzende Blättchen vom Schmelzp. 127,5 bis 128°; das *Hydrazon* schmilzt bei 104 bis 105°. *2,5-Dichlorbenzylidenanilin* krystallisirt in weifsen, perlmutterglänzenden Blättchen. Schmelzp. 71,5 bis 72°. 2,5-Dichlorbenzyliden-p-phenetidin stellt gelblich gefärbte, lebhaft glänzende, zu Haufen ver-

[1]) Ann. Chem. 277, 342. — [2]) Ber. 29, 875—878. — [3]) JB. f. 1884, S. 1037.

einigte Blättchen, Schmelzp. 59°, dar. *2,5-Dichlorbenzylidenmethylamin* prachtvolle, perlmutterglänzende Nadeln. Schmelzp. 52°. Bei der Nitrirung entstehen zwei isomere Mononitrodichlorbenzaldehyde, welche durch fractionirte Krystallisation getrennt werden können. Der in Alkohol leichter lösliche *Nitrokörper*, dessen Constitution nicht bestimmt werden konnte, schmilzt bei 66,5°, der entsprechende *Amidodichlorbenzaldehyd*, durch Reduction mit Eisensulfat und Ammoniak dargestellt, bei 158 bis 159°. Das *Oxim* bildet lange, weifse Nadeln vom Schmelzp. 93°, das *Hydrazon* haarfeine, orangefarbige Nadeln. Schmelzp. 174°. Mit Anilin erwärmt liefert dieser Nitrodichlorbenzaldehyd die *Benzylidenverbindung*, $C_6H_2.Cl_2.NO_2.CH{=}NC_6H_5$, in schwach gelb gefärbten, glänzenden, dünnen Tafeln vom Schmelzp. 113 bis 114°. Der in Alkohol schwer lösliche Nitrokörper wurde als *o-Nitrodichlorbenzaldehyd* [1]), $C_6H_2.CHO.Cl.Cl.NO_2$[1.2.5.6], erkannt. Er besitzt den Schmelzp. 137°; das *Oxim* stellt lange, weifse Nadeln dar, die bei 154 bis 155° schmelzen, das *Hydrazon* krystallisirt in feinen Nädelchen, Schmelzp. 146 bis 147°. *o-Nitrodichlorbenzylidenanilin* bildet glasglänzende Nadeln. Schmelzp. 102 bis 103°. Der o-Nitrodichlorbenzaldehyd geht leicht [2]) in den entsprechenden *o-Amidodichlorbenzaldehyd* über, dessen *Oxim* in weifsen, seideglänzenden Fäserchen vom Schmelzp. 175 bis 176° erhalten wird. Das *Hydrazon* bildet feine, zu Büscheln vereinigte Nadeln, Schmelzp. 102 bis 103°. Bei Einwirkung von Natriumsulfitlösung auf o-Nitrodichlorbenzaldehyd tritt auffallender Weise die Nitrogruppe aus, es bildet sich ein stickstofffreier Körper. Der oben erwähnte 2, 5-Dichlorbenzaldehyd liefert durch Condensation mit Dimethylanilin die *Leukobase eines Farbstoffes*, der im Neusolidgrün vorliegt. Dieselbe krystallisirt aus Benzol in glasglänzenden Blättchen, welche bei 179° schmelzen. Das im Anfang erwähnte Chlorbenzaldehydgemisch bildet das Ausgangsmaterial für die Fabrikation mehrerer Farbstoffe, welche durch die Gesellschaft für chemische Industrie in Basel in den Handel gelangen. *Neusolidgrün 3 B* erwies sich als ein Gemenge von salpetersaurem (80 Proc.) und salzsaurem (20 Proc.) Tetramethyldiamidodichlortriphenylcarbinol. *Neusolidgrün 2 B* besteht aus einem Gemenge der salzsauren Salze der genannten und der monochlorsubstituirten Verbindung. *Firnblau* wird gewonnen durch Condensation von Monomethylorthotoluidin mit 2, 5-Dichlorbenzaldehyd und ist das salzsaure Salz der entstehenden Farbbase. *Hr.*

---

[1]) JB. f. 1884, S. 1037. — [2]) JB. f. 1884, S. 1038.

Thomas Stewart Patterson. Jodoso- und Jododerivate des Benzaldehyds [1]). — m-Jodbenzaldehyd wurde aus m-Nitrobenzaldehyd durch die Amido- und Diazoverbindung auf bekanntem Wege als ein schweres Oel erhalten, welches beim Destilliren im Dampfstrom, im Kühlrohr und in der Vorlage erstarrte. Der Aldehyd krystallisirt aus verdünntem Alkohol in kurzen Prismen vom Schmelzp. 57°. *m-Jodbenzylaldehyd-dichlorid*, $C_6H_4.CHO.JCl_2$, scheidet sich beim Einleiten von Chlor in eine Lösung des m-Jodbenzaldehydes in Chloroform in kleinen, gelben Krystallen ab, welche an der Luft sich langsam zersetzen. Wird das Dichlorid mit concentrirter Natriumcarbonatlösung im Ueberschuſs in einem Mörser verrieben, bis die leuchtende, gelbe Farbe desselben verschwunden ist, so erhält man den *m-Jodosobenzaldehyd*, $C_6H_4.CHO.JO$, nach dem Waschen mit Wasser, Alkohol und Aether als amorphe, in Eisessig leicht lösliche Masse, welche gelblich gefärbt ist, sich bei etwa 190° zersetzt und aus einer wässerigen Jodkaliumlösung sogleich Jod frei macht. Diese Reaction vollendet sich jedoch erst nach Zusatz einer Säure. Wird m-Jodosobenzaldehyd in einer geringen Menge Eisessig gelöst und allmählich heiſses Wasser bis zu beginnender Trübung hinzugesetzt, so scheiden sich aus der filtrirten Flüssigkeit nach etwa 24stündigem Stehen im Vacuumexsiccator kleine, farblose Prismen aus, welche unscharf bei etwa 157° schmelzen und die Zusammensetzung des *Acetats*, $C_6H_4.CHO.J(OC_2H_3O)_2$, besitzen. Wird m-Jodosobenzaldehyd mit Wasser gekocht bis zur Lösung der festen Substanz, so findet die bekannte Reaction statt, nach welcher die eine Hälfte des Jodosokörpers auf Kosten der anderen zu dem Jododerivat oxydirt wird. Der entstandene m-Jodbenzaldehyd wird mit Wasserdämpfen übergetrieben und die zurückbleibende Flüssigkeit wird heiſs filtrirt. Dieselbe setzt nach Concentration beim Abkühlen Flocken von m-Jodobenzaldehyd, $C_6H_4.CHO.JO_2$, ab. Dieselben werden durch Waschen mit Alkohol und Aether, in welchen sie unlöslich sind, gereinigt. Die Substanz färbt eine Jodkaliumlösung gelb, doch wird das Jod quantitativ erst nach Zusatz einer Säure in Freiheit gesetzt. Die Paraderivate wurden nach denselben Methoden wie die Metaderivate dargestellt. p-Jodbenzaldehyd bildet, aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt, farblose Nadeln, welche bei 77 bis 78° (nach Jackson und White bei 73°) schmelzen. *p-Jodbenzaldehyd-dichlorid* bildet kleine, gelbe Krystalle und giebt beim

[1]) Chem. Soc. J. **69**, 1002—1009.

Behandeln mit concentrirter Sodalösung den *p-Jodosoaldehyd* als blafsgelbe Substanz, welche bei ungefähr 115° sich zersetzt und stark mit Jodkalium reagirt. Ein gut krystallisirtes Acetat konnte nicht erhalten werden. *p-Jodobenzaldehyd* scheidet sich aus heifsem Wasser in weifsen Flocken ab und zersetzt sich bei 216°. Aus dem bei 36° schmelzenden o-Jodbenzaldehyd wurde das *Dichlorid* dargestellt. Dasselbe lieferte beim Behandeln mit Sodalösung nur äufserst geringe Mengen von *o-Jodosobenzaldehyd*. Derselbe bräunt sich beim Erhitzen auf 205° und wird bei 210° unter Aufschwellen und Abscheidung von Jod zersetzt. Der aus dem alkalischen Filtrat von o-Jodosobenzaldehyd beim Ansäuern fallende blafsgelbe Niederschlag erwies sich als o-Jodosobenzoësäure. Beim Kochen des o-Jodosobenzaldehyds mit Wasser konnte o-Jodobenzaldehyd nicht erhalten werden; statt dessen bildete sich o-Jodbenzoësäure. Das o-Jodosoderivat des Benzaldehyds ist demnach schwieriger zu erhalten als das Meta- und Paraderivat, während bezüglich der Benzoësäure gerade das Umgekehrte der Fall ist. Es wurden ferner die noch nicht beschriebenen Oxime und Phenylhydrazone der drei Jodbenzaldehyde in bekannter Weise dargestellt. *o-Jodbenzaldoxim* bildet kleine, farblose Nadeln und schmilzt bei 107 bis 108°. *m-Jodbenzaldoxim*, farblose, bei 62 bis 63° schmelzende Nadeln. Beim Einleiten von Chlor in eine Lösung des m-Jodbenzaldoxims wurde das erstere vollständig absorbirt, indem eine tief blaugraue Farbe auftrat, die weiterhin verschiedene Nüancen annahm und schliefslich verschwand. Noch vor völligem Verschwinden der Farbe schied sich ein weifser Niederschlag ab, der endlich gelb wurde. Der Niederschlag machte beim Zersetzen mit Jodkalium und Säure eine Jodmenge frei, welche sehr nahe der Zusammensetzung eines Dichlorids, $C_6H_4.CH(NOH).JCl_2$, entsprach. *p-Jodbenzaldoxim*, farblose, bei 111° schmelzende Nadeln. *o-Jodbenzylidenphenylhydrazon*, krystallisirt in kleinen, gelben Säulen und schmilzt bei 79°. *m-Jodbenzylidenphenylhydrazon* bildet gelbe Säulen, welche an der Luft allmählich roth werden und bei 155° schmelzen. *p-Jodbenzylidenphenylhydrazon*, kleine, an der Luft roth werdende Säulen, die bei 121° schmelzen. *Hr.*

Kalle und Co. in Biebrich a. Rh. Verfahren zur Darstellung von Nitro-p-amidobenzaldehyd [1]. — p-Amidobenzaldehyd läfst sich glatt nitriren, wenn man die aus dem Aldehyd mit primären aromatischen Aminen (Anilin) erhältlichen Benzylidenverbindungen

[1] Ber. 29, Ref. 1027; D. R.-P. Nr. 89244.

($NH_2 . C_6H_4 . CH:NR$) dem üblichen Nitrirungsprocefs unterwirft. Wird das Reactionsproduct in Eiswasser gegossen, so scheidet sich der *Nitro-p-amidobenzaldehyd* in gelben Flocken aus, welche beim Umkrystallisiren aus Aceton oder Alkohol lange Spiefse vom Schmelzp. 170° liefern. Der neue Aldehyd sowie seine Anhydroverbindung besitzen keine basischen Eigenschaften mehr; er löst sich in verdünnter Natronlauge und Natriumdisulfitlösung beim Erwärmen vollständig auf und liefert mit primären, secundären und tertiären Aminen behandelt Leukoverbindungen der Triphenylmethanreihe. *Sd.*

Kalle und Co. in Biebrich a. Rh. Verfahren zur Darstellung von p-Amidobenzaldehyd [1]). — Der p-Hydroxylaminbenzylalkohol [2]) lagert sich durch Erhitzen mit Lösungsmitteln (Wasser) bei Gegenwart oder Abwesenheit von Säuren oder Alkalien unter gewöhnlichem oder erhöhtem Druck in den *p-Amidobenzaldehyd* um. Beim blofsen Kochen mit Wasser geht der Alkohol allmählich in Lösung; beim Verdampfen einer solchen Lösung zur Trockne bleibt der p-Amidobenzaldehyd in Form seines Anhydroderivates zurück. *Sd.*

J. R. Geigy u. Co. in Basel. Verfahren zur Darstellung von p-Amidobenzaldehyd, sowie von im Kern substituirten p-Amidobenzaldehyden [3]). — Aus α-Nitro-m-xylol und dessen Sulfosäure erhält man durch Erhitzen mit einer Lösung von Schwefel in wässerig-alkoholischer Alkalilauge, wässerig-alkoholischem Schwefelalkali oder rauchender Schwefelsäure den *p-Amido-m-toluylaldehyd* und die *p-Amido-m-toluylaldehyd-o-sulfosäure* [4]). *Sd.*

J. R. Geigy u. Co. in Basel. Verfahren zur Darstellung von p-Amidobenzaldehyd, sowie von im Kern substituirten p-Amidobenzaldehyden [5]). — Erhitzt man p-Nitrotoluol oder ein Substitutionsderivat desselben mit einer Lösung von Schwefel in wässerig-alkoholischer Natron- oder Kalilauge, in wässerig-alkoholischem Schwefelnatrium oder Schwefelkalium oder in rauchender Schwefelsäure, so findet eine Wanderung von Sauerstoff von der Nitro- zur Methylgruppe und zugleich völlige Reduction der ersteren statt und man erhält *p-Amidobenzaldehyd* (neben etwas p-Toluidin) bezw. dessen Substitutionsproducte. Auf diese Weise lassen sich *o-Chlor-p-amidobenzaldehyd* oder die *p-Amido-o-benzaldehydsulfosäure* aus p-Nitro-o-chlortoluol bezw. aus p-Nitro-o-toluolsulfosäure gewinnen. *Sd.*

---

[1]) Ber. 29, Ref. 1195; D. R.-P. Nr. 89601. — [2]) Ber. 29, Ref. 747; D. R.-P. Nr. 87972. — [3]) Ber. 29, Ref. 723; D. R.-P. Nr. 87255. — [4]) Ber. 29, Ref. 530. — [5]) Daselbst; D. R.-P. Nr. 86874.

Die Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer u. Co.[1]) bewirken die Darstellung von aromatischen Aldehydohydroxylaminen durch elektrolytische Reduction von aromatischen Nitroaldehyden, die in concentrirter oder wenig verdünnter Schwefelsäure gelöst sind. Aus m-Nitrobenzaldehyd entsteht so das mit dem von Bamberger durch Zinkstaub erhaltenen Körper identische Anhydroderivat des m-Aldehydophenylhydroxylamins $\left[C_6H_4<^{COH}_{NH(OH)}\right]$. p-Nitrobenzaldehyd liefert ein Aldehydohydroxylamin, das aus Nitrobenzol in breiten, orangegelben, bei 225° schmelzenden Nadeln krystallisirt.

Ps.

M. Scholtz. Ueber einige Derivate des Zimmtaldehyds[2]). — Während sich Zimmtaldehyd und Aceton durch sehr verdünnte Natronlauge zu Cinnamylenaceton condensiren, erfolgt unter den gleichen Bedingungen zwischen Zimmtaldehyd und Methyläthylketon eine Reaction nicht. Die Condensation gelingt, wenn man 10 Thle. Zimmtaldehyd und 10 Thle. Methyläthylketon mischt und unter Abkühlung 4 Thle. gesättigter Natriumäthylatlösung hinzugiebt. Die Verbindung schmilzt zwischen 108 und 110°. Das Oxim bildet gelbe Nadeln, welche bei 142 bis 143° schmelzen. Das durch Condensation von Zimmtaldehyd und Aceton erhaltene Cinnamylenaceton condensirt sich leicht mit Benzaldehyd, wenn man 10 Thle. des Ketons und 10 Thle. Benzaldehyd in 30 Thln. Alkohol löst und mit 5 Thln. 10 proc. Natronlauge versetzt. Das Cinnamylenbenzylidenaceton, $C_6H_5.CH{=}CH.CH{=}CH.CO.CH{=}CH.C_6H_5$, ist in kaltem Alkohol schwer löslich und bildet hellgelbe Blättchen vom Schmelzp. 106°. Das Oxim ist in Alkohol sehr leicht löslich und bildet gelbe Blättchen, die bei 127 bis 128° schmelzen. Die genannten Oxime gaben bei der Destillation geringe Mengen basischer, pyridinartig riechender Flüssigkeiten, aber in so geringer Ausbeute, dafs von einer Untersuchung derselben Abstand genommen werden mufste[3]). *Th.*

C. Paal und L. Mohr[4]) berichteten über einige Derivate des m-Dijod-p-oxybenzaldehyds[5]). Oxydationsmittel führen den Aldehyd glatt über in die von Peltser[6]) beschriebene *m-Dijod-p-oxybenzoësäure*, weifse, bei 237° schmelzende Nadeln. Mit primären aromatischen Aminen vereinigt er sich sehr leicht zu gut krystallisirenden Condensationsproducten; ebenso gelingt die Perkin'sche

[1]) D. R.-P. Nr. 85198 vom 30. März 1895; Ausz. a. d. Patentschr. 17, 139. — [2]) Ber. 29, 613—615. — [3]) Vgl. Ber. 28, 1726. — [4]) Ber. 29, 2302. — [5]) Vgl. auch C. Paal, Ber. 28, 2407. — [6]) Ann. Chem. 146, 294.

Reaction. Erhitzen einer methylalkoholischen Lösung des Aldehyds mit Natriummethylat im geschlossenen Rohre (200°) ergiebt nur theilweise Substitution des Jods durch Methyl. Gegen Alkalicarbonate verhält sich der Aldehyd wie eine Säure; unter Aufbrausen resultiren die verhältnifsmäfsig sehr beständigen Alkalisalze; das *Natriumsalz*, $C_6H_2J_2(ONa)CHO$, lange weifse Nadeln, ist schwer löslich in Alkalilaugen, Aethyl- und Methylalkohol; das *Silbersalz*, $C_6H_2J_2(OAg)CHO$, fällt auf Zusatz von Silbernitrat zur verdünnten ammoniakalischen Lösung des Aldehyds in Form eines gelblichen, in Wasser unlöslichen, in Ammoniak leicht löslichen Pulvers aus. Das *m-Dijod-p-oxybenzaldoxim*, $C_6H_2J_2(OH)CH{=}NOH$, in schwach alkalischer Lösung durch ein- bis zweistündiges Kochen auf dem Wasserbade dargestellt, bildet, mit Hülfe seines Chlorhydrats gereinigt, schöne, weifse, bei 203° schmelzende Nadeln. *m-Dijod-p-oxybenzylidenphenylhydrazon*, $C_6H_2J_2(OH)CH{=}N_2HC_6H_5$, durch kurzes Erwärmen der alkoholischen Lösung der Componenten erhalten, krystallisirt in gelben Nadeln vom Schmelzp. 160° und ist leicht löslich in den gebräuchlichen Solventien. *m-Dijod-p-oxybenzylidenanilin*, $C_6H_2J_2(OH)CH{=}NC_6H_5$, entsteht durch Erhitzen der Componenten für sich oder in alkoholischer resp. ätherischer Lösung; bei langsamem Krystallisiren aus Alkohol hinterbleibt es in prächtigen, metallisch violett glänzenden, gerippten und gezähnten Tafeln oder Schuppen, die bei 100° Krystallalkohol (1 Mol.) abgeben und sich dabei roth färben; aus Essigäther und Benzol krystallisirt es in derben rothen Krystallen; es schmilzt bei 169°, löst sich leicht in verdünnten Laugen, durch Säuren in rothen Flocken wieder fällbar; die Lösungen sind intensiv gelb. *m-Dijod-p-oxybenzyliden-p-toluidin*, $C_6H_2J_2(OH)CH{=}NC_6H_4CH_3$, krystallisirt aus Alkohol in metallisch glänzenden, blauen Blättchen ohne Krystallalkohol; es schmilzt bei 189° unter Zersetzung und löst sich leicht in Chloroform, Benzol, Essigäther, fast nicht in Ligroin. *m-Dijod-p-oxybenzyliden-α-naphtylamin*, $C_6H_2J_2(OH)CH{=}NC_{10}H_7$, erscheint aus Alkohol in orangefarbenen, dicken verwachsenen Tafeln vom Schmelzp. 156°, welche sich leicht in Chloroform, Benzol, Essigäther, sehr schwer in Ligroin lösen. *m-Dijod-p-oxybenzyliden-β-naphtylamin*, $C_6H_2J_2(OH)CH{=}NC_{10}H_7$, löst sich in den gewöhnlichen Lösungsmitteln schwerer als das α-Derivat und hinterbleibt aus Alkohol in rothen, bei 165° schmelzenden Krystallen. *m-Dijod-p-oxybenzylidenaceton*, $C_6H_2J_2(OH)CH{=}CH{-}CO{-}CH_3$, resultirt aus den Componenten bei Anwendung von concentrirter Alkalilauge als Condensationsmittel nach fünf- bis sechstägigem Stehen. Aus

Alkohol krystallisirt es in fast weifsen, radialfaserigen Kügelchen oder in gelblichen, zu Büscheln vereinigten Nadeln vom Schmelzp. 168°, die in den meisten Solventien, ausgenommen Ligroin, leicht löslich sind. Die nach der Perkin'schen Reaction aus dem Aldehyd gewonnene *m-Dijod-p-oxyzimmtsäure*, $C_6H_2J_2(OH)CH{=}CH{-}CO_2H$, ist unlöslich in Wasser, schwer löslich in Aether, Alkohol, Benzol, leichter in Eisessig und Essigäther. Aus Alkohol erhält man sie in Form mattweifser mikroskopischer Nädelchen, aus Essigäther als glänzende, weifse, flache Nadeln, die bei 245° unter Zersetzung schmelzen. Das *Silbersalz*, $C_9H_5J_2O_3Ag$, ein weifser, körniger Niederschlag, ist ziemlich lichtbeständig. Der *Methylester*, $C_9H_5J_2O_3{-}CH_3$, stellt, aus wenig Alkohol, in dem er sich leicht auflöst, umkrystallisirt, kleine weifse Nadeln vor vom Schmelzp. 107°. *Sm.*

Rousset[1]) beschreibt den α-Naphtoësäurealdehyd als Flüssigkeit, die bei 149° (9 mm Druck) siedet, sich an der Luft leicht oxydirt, eine bei 94° schmelzende *Pikrinsäureverbindung*, $C_{10}H_7{-}CHO.C_6H_2(NO_2)_3OH$, und ein bei 152° schmelzendes *Hydrazon*, $C_{10}H_7{-}CH{=}N{-}N{=}CH{-}C_{10}H_7$, bildet, das aus Essigsäure in gelben Nadeln krystallisirt. Bei der Fällung eines Gemenges von α- und β-Naphtoëaldehyd mit Pikrinsäure bleibt letzteres in der alkoholischen Mutterlauge. *S.*

R. Glogauer. o-Phtalaldehydsäure und aromatische Basen[2]). — Nach der von Liebermann[3]) angewendeten Methode wurde Phtalaldehydsäure und α-Naphtylamin, β-Naphtylamin, p-Toluidin, Methylamin, Isochinolin und Piperidin combinirt. Die aus den primären Basen erhaltenen Producte lösten sich sämmtlich bei genügend langem Behandeln mit kalter Sodalösung auf. Beim Ansäuern mit Essigsäure fielen in Soda sofort lösliche Körper der gleichen Zusammensetzung aus, welche diese Leichtlöslichkeit in Soda beim Trocknen wieder einbüfsten. Verfasser schreibt daher den ursprünglichen Producten die Oxyphtalidformel $C_6H_4{<}\begin{matrix}CO\\ \\CH{-}NH{-}R\end{matrix}{>}O$, den aus Sodalösung gefällten aber die isomere Formel $C_6H_4{<}\begin{matrix}COOH\\CH{=}N{-}R\end{matrix}$ zu. Die aus secundären Basen gewonnenen Körper waren in Uebereinstimmung mit den Beobachtungen von Liebermann[3]) am Tetrahydrochinolinderivat in kalter Sodalösung unlöslich, während beim

---

[1]) Rousset, Compt. rend. 123, 62. — [2]) Ber. 29, 2036—2039. — [3]) Daselbst, S. 180.

Erwärmen oder beim Behandeln mit Ammoniak Spaltung in Base und Säure eintrat. Auch für diese Producte wird daher die Oxyphtalidformel angenommen, schliefslich aber als bester Ausdruck für die gesammten Erscheinungen die von Liebermann construirte Formel $C_6H_4\langle{}^{CO-O}_{CH}\rangle NR.R_1$ bezeichnet. — *Phtalaldehydsäure-α-naphtylamid*, $C_{18}H_{13}O_2N$, Schmelp. 155 bis 159°. *Phtalaldehydsäure-p-toluidid*, $C_{15}H_{13}O_2N$, Schmelzp. 149°. *Phtalaldehyd-säuremethylanilid*, $C_{15}H_{13}O_2N$, Schmelzp. 150°. *Phtalaldehydsäuretetrahydroisochinolid*, $C_{17}H_{15}O_2N$, Schmelzp. 170°. *Phtalaldehydsäurepiperidid*, $C_{13}H_{15}O_2N$, Schmelzp. 97°. *Tf.*

R. Wegscheider. Ueber das Phenylhydrazon und Oxim des Protocatechualdehyds [1]). — Eine der von E. Fischer [2]) am Acetaldehydphenylhydrazon beobachteten Isomerie analoge Erscheinung hat Verfasser bei der Darstellung des Phenylhydrazons des Protocatechualdehyds beobachtet. 1 g Aldehyd in 2 ccm Alkohol wird mit 1 g Phenylhydrazin stehen gelassen und dann am besten mit 60 proc. Weingeist gewaschen. Das Ungelöste schmolz unscharf zwischen 142 bis 146°, im Filtrat wurde das hochschmelzende α-Hydrazon durch Wasser gefällt. Das α-Hydrazon ist weifs, in den üblichen Solventien löslich und zeigt bei langsamem Erhitzen den constanten Schmelzp. 175 bis 176° unter Dunkelfärbung und Gasentwickelung. Das Ungelöste bei der Darstellung des α-Hydrazons enthielt wohl eine gewisse Menge des β-Hydrazons, das man durch Erhitzen von 0,5 g α-Hydrazon mit 0,25 ccm Phenylhydrazin und 1 ccm Alkohol im Einschmelzrohre bei 100° darstellt. Es wurden so Krystalle erhalten, die anfangs zwischen 119 bis 135° schmolzen und beim Umkrystallisiren in die α-Form übergingen, ebenso erfolgte der Uebergang bei längerer Aufbewahrung. Die Isomerie der beiden Hydrazone ist wahrscheinlich eine stereomere. — Verfasser hat ferner das Oxim in krystallinischen Krusten erhalten, die aber eindeutig bei 149 bis 151° unter Zersetzung schmolzen. *Mr.*

J. Altschul. Darstellungsweisen des Vanillins [3]). — Die im Folgenden aufgezählten Darstellungsweisen werden ausführlich erörtert. 1. Durch Oxydation einer aliphatischen Seitengruppe führen zum Vanillin: a) Coniferin, Glucovanillin, Olivil, Acethomovanillinsäure, Acetferulasäure; b) Eugenol, Isoeugenol, Aceteugenol, Eugenolessigsäure, Acetisoeugenol, Benzylisoeugenol, Methyliso-

---

[1]) Monatsh. Chem. 17, 245—252. — [2]) Ber. 29, 793. — [3]) Pharm. Centr.-H., N. F., 16, 721; Ref.: Chemikerzeit. 20, Repert. 4.

eugenol, Isoeugenolphenylessigsäure, Isoeugenoltoluylsäure. 2. In p-Nitro-m-methoxybenzaldehyd lassen sich umwandeln und über diesen in Vanillin überführen: Toluol (als p-Nitro-m-chlortoluol), Zimmtsäure (als m-Methoxyzimmtsäureester), Benzaldehyd (als m-Amidobenzaldehyd). 3. Durch Einführung einer Methylgruppe in den Protocatechualdehyd bilden Vanillin: Die Bimetallsalze, die Monoacetylverbindung, die Benzylverbindung und die Benzolsulfoverbindung des Protocatechualdehyds. 4. Vom Guajacol aus gelangt man zum Vanillin: a) durch Einführung einer Aldehydgruppe bei Behandlung mit Chloroform und Kalilauge; b) durch Ueberführung in Guajacolcarbonsäure, Einführung der Aldehydgruppe, Abspaltung der Carboxylgruppe; c) durch Ueberführung in Guajacoldicarbonsäure, Behandeln mit Chloroform und Kalilauge, Abspaltung der Orthocarboxylgruppe. *Hr.*

C. F. Böhringer u. Söhne. Verfahren zur Darstellung von Vanillin [1]). — Die Spaltung der *Vanillinäther* [Benzylvanillin] [2]) kann anstatt durch einen grofsen Ueberschufs an wässeriger Salzsäure auch durch geringe Mengen einer Halogenwasserstoffsäure oder Schwefelsäure in Gegenwart eines Alkohols bewirkt werden. Im Falle der Anwendung einer Halogenwasserstoffsäure setzt sich das entstandene aromatische Halogenalkyl (Benzylchlorid) mit dem vorhandenen Alkohol um in einen Benzyläther (Benzyläthyläther) und in die entsprechende Säure, welche wieder spaltend auf den Vanillinäther einwirkt. *Sd.*

Lumière und seine Söhne. Neues Verfahren der Herstellung von Vanillin [3]). — Man acetylirt das bei 219 bis 220° siedende Kreosol, oxydirt das erhaltene, bei 246 bis 248° siedende Product in Schwefelkohlenstoff- oder Chloroformlösung mit Chlorchromsäure unterhalb 40°. Durch Verseifen dieses Oxydationsproductes gewinnt man *Vanillin.* *Sd.*

Majert. Verfahren zur Herstellung von Vanillin [4]). — Isoeugenol wird mit Natron und dem Natriumsalz der Chlornitrobenzolsulfosäure (oder dem entsprechenden Bromderivat) während 24 Stunden am Rückflufskühler gekocht. Ist die Flüssigkeit neutral geworden, so salzt man mit Chlornatrium aus. Die so erhaltene *Isoeugenolnitrophenylsulfosäure* wird dann mit Kaliumdichromat und Schwefelsäure kochend oxydirt und die Flüssigkeit alkalisch gemacht, wodurch man die *Vanillinoxynitrophenylsulfosäure* gewinnt.

[1]) Ber. 29, Ref. 529; D. R.-P. Nr. 86789. — [2]) Ber. 26, Ref. 211; D. R.-P. Nr. 65937. — [3]) Monit. scientif. [4] 10, 93; Franz. Pat. Nr. 250535 vom 30. Sept. 1895. — [4]) Monit. scientif. [4] 10, 187; Franz. Pat. Nr. 253266 vom 17. Januar 1896.

Durch Kochen mit Aetznatronlauge wird diese Säure gespalten; das hierbei entstehende Vanillin entzieht man der Flüssigkeit mit Aether. *Sd.*

J. L. Novarine. Darstellung von Vanillin [1]). — Man behandelt eine Lösung von Eugenol mit Chromylchlorid, zersetzt die Dichlorchromyl-Eugenolverbindung (2 Mol. Chromylchlorid und 1 Mol. Eugenol enthaltend) mit Wasser und extrahirt das entstandene *Vanillin*. Die genannte Dichlorchromyl-Eugenolverbindung bildet ein braunes bis grünlichbraunes, krystallinisches Pulver. — Nach einem Zusatzpatente [2]) kann man die Einwirkung des Chromylchlorids auf Eugenol oder seinen Aether auch in Eisessiglösung vornehmen. *Sd.*

Oesinger. Verfahren zur Darstellung von Vanillin [3]). — Protocatechualdehyd und Monochloressigsäure werden mit Natronlauge zehn Stunden lang erhitzt. Die entstehende Säure wird dann in Autoclaven durch zehn Stunden mit Aetznatron und Chlormethyl behandelt. Die resultirende *Vanillinessigsäure* schmilzt bei 188 bis 190°. Wird diese Säure mit Phosphorchlorid im Oelbade erwärmt, so entsteht Trichloressigsäure und p-Oxy-m-methoxybenzylidenchlorid, welches letztere beim Kochen mit Wasser *Vanillin* liefert. *Sd.*

C. Bergmann. Darstellung von Vanillin [4]). — p-Oxybenzaldehyd führt man in die m-Nitro- und m-Amidoverbindung über, welche letztere bei der Einwirkung von salpetriger Säure in alkoholischer Lösung in *m-Methoxy-p-oxybenzaldehyd (Vanillin)* verwandelt wird. *Sd.*

M. Otto und A. Verley. Darstellung von Riechstoffen [5]). — Isoeugenol, Isosafrol, Anethol, Eugenol, Safrol und Estragol kann man in Verbindungen, welche eine Aldehyd-Seitenkette enthalten (wie Vanillin, Piperonal, Heliotropin, Anisaldehyd, Aubepin), verwandeln, indem man sie in Abwesenheit von Lösungsmitteln mit Ozon behandelt. Bei Phenolen, wie Eugenol, ist es nicht nothwendig, den Hydroxylwasserstoff erst durch ein Radical zu ersetzen. *Sd.*

Chemische Fabrik auf Actien (vorm. E. Schering) in Berlin. Verfahren zur Darstellung von Homologen des Vanillins [6]). — Das nach dem Verfahren des Patentes Nr. 82816 [7]) zur Anwendung kommende Halogenmethyl oder methylschwefelsaure Salz

---

[1]) Ber. 29, Ref. 812; Amer. Pat. Nr. 365918 vom 27. Aug. 1895. — [2]) Ber. 29, Ref. 812; Amer. Pat. Nr. 365919 vom 29. Aug. 1895. — [3]) Monit. scientif. [4] 10, 77; Franz. Pat. Nr. 249023 vom 20. Juli 1895. — [4]) Ber. 29, Ref. 1192; Amer. Pat. Nr. 571917 vom 24. Nov. 1896. — [5]) Chemikerzeit. 20, 710; Engl. Pat. Nr. 6596 vom 30. März 1895. — [6]) Patentbl. 2, 139; D. R.-P. Nr. 85196 vom 19. Mai 1894. — [7]) Patentbl. 1895, S. 694.

kann durch andere Halogenalkyle (wie Halogenäthyl, -propyl, -isopropyl, -butyl, -isobutyl) bezw. durch andere alkylschwefelsaure Salze (wie äthyl-, propyl-, isopropyl-, butyl-, isobutylschwefelsaures Salz) ersetzt werden. *Sd.*

Carl Goldschmidt[1]) berichtete über einige Derivate des Piperonals. Durch Erhitzen molekularer Mengen von Piperonal mit asymmetrischem Methylphenylhydrazin im Oelbade auf 150° entsteht *Piperonalmethylphenylhydrazon*, $C_{15}H_{14}N_2O_2$, weiße Nadeln vom Schmelzp. 85°; der Körper löst sich in Alkohol, nicht in Wasser, ist nicht giftig. Analog bildet sich *Piperonal-p-phenetidin*, $C_{16}H_{15}NO_3$, weiße, glänzende Blätter vom Schmelzp. 105°, unlöslich in Wasser, löslich in den gebräuchlichen Lösungsmitteln. Der Körper ist ein schwaches Gift und besitzt antipyretische, sowie schwach hypnotische Eigenschaften. *Sm.*

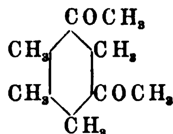
Ketone.

Victor Meyer. Ueber eine Reihe von Gesetzmäßsigkeiten bei der Substitution aromatischer Verbindungen[2]). — Die Regel, daſs Ketone der Formel $C_6H_3CH_3(1)CH_3(5)COR(6)$, worin R ein beliebiges Alkoholradical bedeutet, weder mit Hydroxylamin, noch mit Phenylhydrazin unter Bildung von Oximen bezw. Hydrazonen reagiren, bringt V. Meyer in Beziehung zu den Beobachtungen, welche beim Esterificiren der aromatischen Säuren gemacht worden sind. Diese sind auf sterische Ursache zurückgeführt worden. „Es ist sehr wahrscheinlich gemacht, daſs die Raumerfüllung der benachbarten Radicale einen hindernden Einfluſs ausübe, insofern diese Radicale den hinzutretenden Alkylgruppen gewissermaſsen den Platz versperren und dadurch das Eintreten derselben erschweren. Eine analoge Erscheinung wird auch bei der Einführung der Oxim- und Hydrazongruppe walten können. Die Gruppe =N−OH z. B. und in noch höherem Maſse diejenige =N−NHR wird einen gröſseren Platz für sich beanspruchen, als das Sauerstoffatom der Ketone, und so erscheint es erklärlich, daſs diese Gruppen schwierig oder gar nicht einführbar sind, wenn benachbarte Gruppen sich in den Weg stellen." In neuester Zeit sind nun bei Versuchen zur Einführung von Acetylgruppen in Homologe des Benzols, mit Hülfe der Friedel-Crafts'schen Reaction Beobachtungen gemacht worden, welche hiermit im Zusammenhange, aber zugleich in einem gewissen Gegensatze stehen. Die

[1]) Ber. 29, 2328. — [2]) Naturw. Rundsch. 11, 477.

Friedel-Crafts'sche Reaction, welche in das Benzol, Toluol, o-Xylol und p-Xylol eine, niemals aber mehrere Acetylgruppen einzuführen gestattet, führt beim Mesitylen, s-Triäthylbenzol, Durol und Isodurol mit Leichtigkeit zu Diacetylderivaten. „Somit befähigt eine von zwei Methylen umgebene Acetylgruppe den Kohlenwasserstoff, noch eine zweite Acetylgruppe aufzunehmen, während er sonst nicht dazu im Stande ist.“ Besonders interessant ist das Verhalten des m-Xylols, bei welchem die Möglichkeit des Eintritts einer Acetylgruppe zwischen zwei Methylgruppen gegeben ist. Es liefert, entsprechend den allgemeinen Substitutionsgesetzen, überwiegend $C_6H_3CH_3(1)(CH_3)(3)COCH_3(4)$ und in kleiner Menge (2 bis 3 Proc.) eine Verbindung mit zwei Acetylgruppen. *Stl.*

Victor Meyer. Ueber die Darstellung einfach und zweifach acetylirter aromatischer Kohlenwasserstoffe [1]). — Verfasser giebt an Stelle einer früheren Vorschrift zur Darstellung von *Diacetyldurol* die Anleitung, 1 g Durol, 6 g Chloraluminium, 2,5 g Acetylchlorid und 15 ccm Schwefelkohlenstoff eine Stunde unter Rückflufs zu kochen, dann den Schwefelkohlenstoff schnell zu verdampfen, den Rückstand mit Eiswasser zu zersetzen, mit verdünnter Salzsäure zu digeriren, abzusaugen, auf Thon zu trocknen und zu fractioniren. Bei 323 bis 326° geht Diacetyldurol vom Schmelzp. 178° über. Dieselbe Vorschrift gilt für das Monoacetyldurol, nur wendet man nur 1 g Chloraluminium an oder läfst noch besser in der Kälte stehen. Für das von Baum und V. Meyer als Diacetylisodurol:



angesprochene Product haben neuere Analysen bewiesen, dafs wirklich ein Diacetylisodurol vorliegt, womit die Möglichkeit, dafs unter Methylabspaltung p-Diacetyltrimethylbenzol entstanden sein könnte, hinfällig wird. *Mr.*

Victor Meyer. Ueber Diacetylmesitylen [2]). — Analog der Einführung von zwei Acetylgruppen in Durole [3]) wird Diacetylmesitylen dargestellt. Gute Vorschrift: 5 g Mesitylen, 12,5 g Acetylchlorid und 75 g Schwefelkohlenstoff werden unter Kühlung allmählich mit 30 g Aluminiumchlorid versetzt, eine Stunde am

---

[1]) Ber. 29, 846—848. — [2]) Daselbst, S. 1413. — [3]) Vgl. vorst. Referat.

Rückflufskühler gekocht, Schwefelkohlenstoff abdestillirt, Rückstand mit Eis zersetzt, abgeschiedenes Oel mit Aether extrahirt, Aether abdestillirt. Rohproduct anfangs ölig, erstarrt leicht beim Kratzen. Ausbeute aus 5 g Mesitylen 6 g Diketon. Aus Ligroin weifse Prismen, Schmelzp. 46°, Siedep. 310° (corrigirt). Gleiche Substanz aus Monoacetylmesitylen durch weiteres Acetyliren. Einführung von zwei Acetylgruppen in Benzol und Toluol gelang nicht. Verfasser weist darauf hin, dafs dies durch die Constitution bedingt wird und bei der Nachbarschaft zweier Methylgruppen gelingt. Daher Diacetylderivat beim Durol (CH_3 2, 3, 5, 6), Isodurol (CH_3 1, 3, 4, 5) und Mesitylen (CH_3 1, 3, 5) darstellbar. Versuche mit weiteren methylirten Benzolen in Aussicht gestellt. Diacetylmesitylen ist methylhaltiges 1,5-Diketon, zeigt aber nicht die von Hagemann und Knövenagel gefundene leichte Abspaltung von Wasser. Der zu erwartende Körper würde noch einen zweiten Benzolring enthalten. *Stl.*

Victor Meyer und G. Pavia. Ueber eine weitere Gesetzmäfsigkeit bei diorthosubstituirten aromatischen Carboxylverbindungen [1]. — *Mesitylen, Durol* und *Isodurol* geben beim Acetyliren bei Anwesenheit der sechsfachen Menge Chloraluminium Diacetylderivate. Dies deutet darauf hin, dafs die Acetylgruppen zwischen zwei orthoständigen Methylgruppen eingetreten sind. Um diese Gesetzmäfsigkeit zu prüfen, wurden *Benzol, Acetophenon, Toluol, o-* und *p-Xylol* in gleicher Weise acetylirt, doch wurden, in Uebereinstimmung mit der Annahme, dafs die Anwesenheit zweier von Alkylen flankirten Kernwasserstoffen für die Diacetylirung Bedingung sei, Diacetylderivate nicht erhalten. — *m-Xylol* zeigte ein anderes Verhalten, indem nämlich bei Einwirkung von Acetylchlorid bei grofsem Ueberschufs von Aluminiumchlorid neben viel Monoacetylkörper auch 2 bis 3 Proc. *Diacetyl-m-xylol* entsteht. Ebenso verhält sich *Monoacetyl-m-xylol*, das gleichfalls 2 bis 3 Proc. Diacetylderivat liefert. Wird von Neuem acetylirt, so entsteht abermals etwas Diacetylkörper u. s. w. — Das *Diacetyl-m-xylol*, $C_6H_2(\overset{1,3}{CO}CH_3)_2(\overset{2,4}{C}H_3)_2$ (?), bildet weifse Krystalle, die bei 108° schmelzen und bei 306° sieden. — *Pseudocumol* liefert unter keinen Umständen ein Diacetylderivat. — *s-Triäthylbenzol* giebt nach Gattermann und Fritz ein solches, ebenso *Aethylmesitylen* nach Versuchen von Jannasch und Wigner. — *Mesitylen* und *gechlortes Chloracetyl* liefert mit der sechsfachen Menge Chloraluminium ein krystallisirtes Diketon, $C_6H(CH_3)_3(COCH_2Cl)_2$. —

[1]) Ber. 29, 2564—2569.

Das Diacetylirungsverfahren wurde benutzt, um die Frage nach der Einheitlichkeit des aus Aceton erhältlichen Mesitylens zu prüfen. Wenn demselben wirklich Hemellithol beigemengt ist, müfste dieses nur einen Monoacetylkörper geben können. Indessen konnte aus aus Aceton dargestelltem Mesitylen nur das Diacetylmesitylen erhalten werden, was für seine einheitliche Natur spricht. *H. G.*

A. C. Jensen. Verfahren zur Darstellung von Chloralacetophenonoxim, $[(C_6H_5)(CH_3)]C{=}NOCH(OH)CCl_3$ [1]. — Danach werden molekulare Mengen von Chloral und Acetophenonoxim bei niedriger Temperatur am besten in Benzollösung zusammengebracht. Aus der Lösung krystallisirt die neue Verbindung in grofsen, farblosen, harten Prismen vom Schmelzp. 81°, welche in Alkohol und Aether leicht, in Benzol und Petroleumäther schwerer löslich sind. Durch Säuren und noch leichter durch Alkalien wird die Verbindung in seine Componenten gespalten. Es besitzt eine muskelerschlaffende und schlafmachende Wirkung und soll daher bei Eclampsie, Epilepsie und Tetanus Anwendung finden. Die neue Verbindung ist verschieden von dem von Koenigs und Wagstaffe bezw. von Wislicenus [2]) beschriebenen isomeren Oxim. *Sd.*

St. v. Kostanecki und G. Rossbach. Ueber die Einwirkung von Benzaldehyd auf Acetophenon [3]). — Durch Einwirkung von Benzaldehyd auf Acetophenon werden unter Anwendung von concentrirter Natronlauge vier Körper erhalten, nämlich Benzalacetophenon, Benzaldiacetophenon und zwei isomere Benzaltriacetophenone. 1. Benzalacetophenon, $C_6H_5.CH:CH.CO.C_6H_5$, erhält man aus 20 g Benzaldehyd und 24 g Acetophenon, in 200 g Alkohol gelöst, nach Zusatz von 20 g 10 proc. Natronlauge. Das nach 24 stündigem Stehen abgesaugte und aus Alkohol umkrystallisirte Benzalacetophenon ist von gelber Farbe, während alle anderen Condensationsproducte des Benzaldehyds mit Acetophenon weifs sind. Es scheint die Farbe davon abzuhängen, dafs hier die Atomgruppirung CH:CH als Chromophor functionirt. 2. Benzaldiacetophenon, $C_6H_5 . CH(CH_2 . CO . C_6H_5)_2$. Eine Lösung von 10 g Benzaldehyd und 30 g Acetophenon in 100 g Alkohol wird nach Zugabe von 25 g 40 proc. Natronlauge 1/4 Stunde in kochendem Wasserbade erhitzt. Nach dem Erkalten entsteht auf Zusatz von Wasser ein Niederschlag, der erst aus Alkohol, dann aber so lange aus Eisessig und Alkohol umkrystallisirt wird, bis er

---

[1]) Ber. 29, Ref. 745; D. R.-P. Nr. 87932. — [2]) Ber. 26, 556, 911. — [3]) Ber. 29, 1488.

sich in Schwefelsäure farblos auflöst. Das Benzaldiacetophenon krystallisirt in weifsen Prismen vom Schmelzp. 85°. — Bei der Destillation spaltet es sich in Benzalacetophenon und Acetophenon. 3. Dibenzaltriacetophenon (Schmelzp. 198°) erhält man, wenn man eine Mischung von 21 g Benzaldehyd, 36 g Acetophenon, 200 g Alkohol und 50 g 40 proc. Natronlauge 12 bis 24 Stunden auf 40 bis 50° erwärmt, mit Wasser ausfällt und erst aus Eisessig, dann aus Benzolalkohol umkrystallisirt. Es zerfällt bei der Destillation in Benzalacetophenon und Acetophenon, wie auch das isomere. 4. Dibenzaltriacetophenon vom Schmelzp. 256°, das man aus dem niederschmelzenden Product durch Erhitzen mit Alkohol und Natronlauge im Wasserbade erhalten kann. Ebenso erhält man es, wenn man das oben angegebene Gemisch im kochendem Wasserbade am Rückflufskühler erhitzt. Es scheidet sich dabei in Krystallkrusten ab, krystallisirt aus Alkohol in Prismen, mit Benzol wird ein Krystallbenzol erhalten. *Stl.*

Ad. Claus. Zur Oximreaction des Benzylidenacetophenons [1]). — Beim Oximirungsprocesse des Benzylidenacetophenons entstehen stets neben einander drei Producte, gleichviel unter welchen Bedingungen man arbeitet. Zur Trennung dieser drei Producte versetzt man das alkalische Reactionsproduct in der Kälte mit Wasser so lange, als dadurch eine Ausscheidung bewirkt wird. Auf diese Art erhält man eine farblose krystallinische Masse vom Schmelzp. 68 bis 70°, welche aus Alkohol umkrystallisirt, in glänzenden Blättchen vom Schmelzp. 73° erhalten werden kann. Diese Substanz ist aber kein Oxim, denn sie ist unlöslich in Alkali, giebt mit Essigsäureanhydrid keine Acetylverbindung, kann durch Salzsäure und Schwefelsäure nicht in Keton und Hydroxylamin zurückverwandelt werden und ist der Beckmann'schen Umlagerung nicht fähig; sie ist vielmehr das schon von Rupe und Schneider [2]) beschriebene α-γ-Diphenyl-dihydroisoxazol. Neutralisirt man das alkalische Reactionsgemisch, sobald durch Wasser keine Fällung mehr erzeugt wird, mit Salzsäure, so erhält man einen weifsen Niederschlag, der aus zwei Körpern von verschiedenem Schmelzpunkt besteht. Der eine Körper löst sich in heifsem Benzol und krystallisirt aus Benzol oder Alkohol in feinen Nädelchen oder Schüppchen vom Schmelzp. 150°, der andere in Benzol unlösliche Körper kann aus heifsem Alkohol als feines, glänzendes, farbloses Krystallpulver erhalten werden, das bei 218° schmilzt. Beide Substanzen sind Additionsproducte von 1 Mol.

---

[1]) J. pr. Chem. 54, 405. — [2]) Ber. 28, 865.

Benzylidenacetophenonoxim + 1 Mol. Hydroxylamin, beide sind in Alkalien löslich, geben mit Essigsäureanhydrid Acetverbindungen, und werden durch Oxydation mit Chromsäure in Isoxazol übergeführt. Dagegen wird die hochschmelzende Verbindung durch Salzsäure und Schwefelsäure unter Bildung von Isoxazol zersetzt, während die niederschmelzende Substanz eine Rückbildung in das Keton (Cinnamophenon) gestattet. *Stl.*

St. v. Kostanecki und G. Rossbach. Ueber die Einwirkung von Benzaldehyd auf Methyl-p-tolylketon [1]). — Bei der Einwirkung von Benzaldehyd auf Acetophenon entsteht, wie schon früher [2]) beschrieben, neben zwei anderen Condensationsproducten Dibenzaltriacetophenon in zwei isomeren Modificationen. Das entsprchende Triketon des Methyl-p-tolylketons ist weit schwieriger zu erhalten; auch ist nur ein Dibenzaltri-Methyl-p-tolylketon untersucht. Man erhält es, wenn man ein Gemisch von 10,6 g Benzaldehyd, 20 g Methyl-p-tolylketon, 100 g Alkohol und 25 g 40 proc. Natronlauge mehrere Stunden auf dem kochenden Wasserbade erhitzt und den durch Wasser erhaltenen Niederschlag nochmals aus Alkohol umkrystallisirt, als ein bei 228° schmelzendes Krystallpulver, das von concentrirter Schwefelsäure mit rother Farbe und zinnoberrother Fluorescenz aufgenommen wird. Benzalmethyl-p-tolylketon entsteht durch Einwirkung von 10,6 g Benzaldehyd auf 13,4 g Methyl-p-tolylketon auf Zusatz von 100 g Alkohol und 10 g 10 proc. Natronlauge. Aus Alkohol umkrystallisirt, stellt es lange, dicke Nadeln vom Schmelzp. 77° dar. Benzaldi-Methyl-p-tolylketon erhält man, wenn man eine Mischung von 10 g Benzaldehyd, 26 g Methyl-p-tolylketon, 100 g Alkohol und 25 g 40 proc. Natronlauge $^1/_4$ Stunde in kochendem Wasserbade erhitzt. Das durch Wasser ausgefällte und aus Alkohol umkrystallisirte Product besteht aus glasartigen Prismen vom Schmelzp. 115 bis 116°. *Stl.*

Issar Tager [3]). Ueber die Beziehungen des Chloracetyls und Chlorbenzoyls zum Styrol bei Gegenwart von Chlorzink. — Als Condensationsproducte von Chloracetyl mit Styrol bei Gegenwart von Chlorzink entstehen zwei Ketone: β-Chlorbenzoylaceton und Monobenzylidenaceton. Hydrazon des ersteren krystallinisch. leicht zersetzlich in Substanzen, die Pyrazolonreaction geben, Durch Salzsäure in Aceton, Benzoylaldehyd und Phenylhydrazin zerfallend. Oxim desselben krystallinisch. Hydrazon des Monobenzylidenacetons sofort zu einem Pyrazolon sich umsetzend. Sein

[1]) Ber. 29, 2245. — [2]) Daselbst, S. 1488. — [3]) Dissertation. Dorpat; Chemikerzeit. 20, Rep. 178.

flüssiges Oxim giebt mit Brom krystallinischen Körper. Mischung der beiden Ketone mit feuchtem Silberoxyd behandelt, liefert ein Keton-Alkohol. Analog Reaction zwischen Styrol, Chlorbenzoyl und Chlorzink, wobei ein krystallinischer und ein flüssiger Körper entstehen. *Stl.*

R. Segalle. Ueber einige Halogensubstitutionsproducte des Resacetophenons und seines Diäthyläthers[1]). — Verfasser stellt eine Anzahl halogensubstituirter Resacetophenone dar. Versuche zur Aufklärung der Constitution derselben gelangen nicht. — *Dichlorresacetophenon:* Aus einer verdünnten essigsauren Lösung des Resacetophenons beim Einleiten von Chlorgas sich abscheidend. (Das Filtrat enthielt ein Gemenge von Mono- und Dichlorresacetophenon, die nicht getrennt werden konnten.) Aus Eisessig und dann aus Benzol umkrystallisirt feine Nadeln; Schmelzp. 195 bis 196° (analysirt). Unlöslich in Wasser, löslich in Aether, Alkohol, Essigsäure. Verharzt beim Erwärmen mit Kalilauge. Monobromresacetophenon darzustellen, gelang nicht. Directe Bromirung lieferte immer Disubstitutionsproducte. Verfasser versuchte deshalb, ein Monosubstitutionsproduct auf anderem Wege zu erlangen. Acetylirung des Dibromresorcins, wobei sich hätte unterbromige Säure abspalten müssen, und Acetyliren von Monobromresorcin führten ebenfalls zu keinem Resultat. — *α-Dibromdiäthylresacetophenon:* Durch Aethylirung des Dibromresacetophenons, analog derjenigen des Resacetophenons[2]) und Behandlung der ätherischen Lösung des Reactionsproductes mit verdünnter Lauge zur Entfernung von eventuell gebildetem Monoäthylproduct. Aus Essigsäure krystallisirt; Schmelzp. 51 bis 52° (analysirt). Unlöslich in Wasser, löslich in Benzol, Alkohol, Essigsäure. Wird durch Eisenchlorid nicht gefärbt. — *β-Dibromdiäthylresacetophenon:* Beim Vermischen einer Lösung von Diäthylresacetophenon in Schwefelkohlenstoff mit einer Lösung von Brom in Schwefelkohlenstoff im Molekularverhältnifs 1:4, unter Wasserkühlung. Der sich sofort abscheidende Niederschlag wurde in Alkohol gelöst, mit Wasser gefällt und aus der 150fachen Menge Schwefelkohlenstoff krystallisirt; grofse, quadratische Krystalle, Schmelzp. 124°. Aus Essigsäure krystallisirt, Schmelzp. 127 bis 129° (analysirt). Versuche, das β-Dibromdiäthylresacetophenon zu entäthoxyliren, gaben kein brauchbares Resultat. — *Tribromdiäthylresacetophenon:* Bei der Bromirung des Diäthylresacetophenons in Essigsäurelösung entstehend. Wiederholt aus Eisessig krystallisirt; gelblichweifser

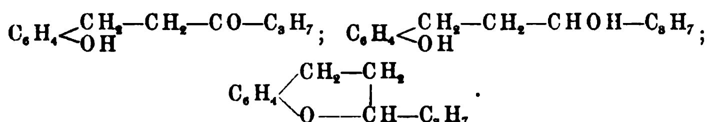
[1]) Monatsh. Chem. 17, 314. — [2]) Daselbst 15, 241.

Körper, Schmelzp. 132 bis 133°. Löslich in Alkohol, nicht in Wasser. Mit Eisenchlorid keine Farbenreaction (analysirt). — *Tribromresacetophenon:* Aus concentrirter Resacetophenon-Eisessiglösung und reinem Brom sofort sich abscheidend. Aus Eisessig kleine, hellgelbe Kryställchen; Schmelzp. 112 bis 113° (analysirt). Spaltet leicht Brom ab; mit alkoholischer Kalilauge entsteht eine schwarze, schmierige Masse unter Auftreten von Bromoformgeruch. — *Monojodresacetophenon:* Freies Jod wirkt nicht ein, dagegen im status nascens. Verfasser wandte eine concentrirte Lösung von Jodkalium (5 Mol.) und jodsaurem Kalium (1 Mol.) an und zwar so, dafs 4 J im status nascens 1 Mol. Resacetophenon entsprachen. Die wässrige Kaliumjodidjodatlösung wurde in die Resacetophenoneisessiglösung eingetragen. Der sich abscheidende Niederschlag wird auf dem Filter mit schwacher Sodalösung gewaschen, mit Aether aufgenommen und die nach dem Verjagen des Aethers bleibende Krystallmasse, aus unverändertem Resacetophenon und dem Jodid bestehend, aus Benzol fractionirt krystallisirt. Monojodresacetophenon krystallisirt aus Benzol in gelblichweifsen Blättchen. In Wasser unlöslich, löslich in Alkohol und Essigsäure; Schmelzp. 158 bis 159° (analysirt). Giebt mit Eisenchlorid charakteristische Färbung. Mit concentrirter Salpetersäure entsteht ein jodhaltiges Nitroproduct. *Stl.*

C. Harries und G. Busse. Ueber Reduction einiger ungesättigter aromatischer Ketone und ihre Ueberführung in Cumaronderivate [1]). — Verfasser fanden, dafs bei der Reduction mit Natriumamalgam von solchen ungesättigten Ketonen, welche aus Salicylaldehyd und aliphatischen Ketonen durch Condensation entstehen, die doppelte Bindung derselben durch Addition von Wasserstoff aufgehoben wird, während die Ketongruppe erst durch ganz energische Reductionsmittel angegriffen wird. Das Condensationsproduct aus Salicylaldehyd und Acetophenon dagegen addirte 4 Atome Wasserstoff, indem zugleich die Ketongruppe, vielleicht in Folge des acidificirenden Einflusses des benachbarten Phenylkernes 2 Atome H aufnahm. Pinakonähnliche Zwischenproducte wurden bei diesen Reductionen nicht bemerkt. — *o-Propylcumarketon*, $OH.C_6H_4.CH{=}CH.CO.C_3H_7$. Darstellung: 10 g Salicylaldehyd werden in 28 g 10 proc. Natronlauge gelöst und abwechselnd versetzt mit im Ganzen 10 g Methylpropylketon und 50 ccm derselben Lauge. Auffüllen mit Wasser zu 400 ccm und acht Tage stehen lassen. Dann Ansäuern mit Salzsäure und den

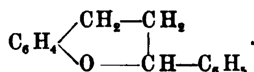
[1]) Ber. 29, 375.

Niederschlag zuerst aus heifsem Benzol, dann mehrmals aus verdünntem Alkohol umkrystallisiren. Ausbeute 80 Proc. Das Keton ist löslich in organischen Lösungsmitteln, ausgenommen Ligroin. 1 ccm siedender Alkohol löst 1 g. Schmelzp. 116° (analysirt). — *Phenylhydrazon.* Darstellung: 2 g Keton, gelöst in 6 ccm 96 proc. Alkohol, wurden mit 1,2 g Phenylhydrazin versetzt und 6 ccm 50 proc. Essigsäure zugefügt. Nach kurzem Erwärmen scheidet sich das Hydrazon beim Erkalten ab. Umkrystallisiren aus Alkohol. Kurze Prismen. Schmelzp. 119°. 1 ccm siedender Alkohol löst 1 g. Leicht löslich, aufser in Ligroin und Wasser (analysirt). — *Propyldihydro-o-cumarketon*, $OH . C_6H_4 . CH_2 . CH_2 . CO . C_3H_7$. Darstellung: 20 g Keton werden in einer Stöpselflasche in Wasser suspendirt und unter Schütteln langsam 250 g 3 proc. Natriumamalgam eingetragen. Ansäuern und mehrfaches Umkrystallisiren des Niederschlages aus Alkohol. Schmelzp. 74 bis 75°. Leicht löslich, aufser in Ligroin und Wasser (analysirt). — *Phenylhydrazon.* Darstellung wie bei Hydrazon des o-Propylcumarketons. Umkrystallisiren aus Alkohol. Rhomboëdrische Tafeln. Schmelzp. 149 bis 150°. Ausbeute 80 Proc. 7,8 Thle. Alkohol lösen 1 g; unlöslich in Ligroin und Wasser (analysirt). Die Ketongruppe dieser beiden Ketone wird durch Natriumamalgam nicht verändert, während durch Zinkstaub und alkoholische Salzsäure nicht der zugehörige secundäre Alkohol, sondern dessen Anhydrid gebildet wird.



Darstellung: 10 g Propyldihydrocumarketon, gelöst in 150 ccm Alkohol, werden mit 30 g Zinkstaub und 40 ccm rauchender Salzsäure versetzt und unter mehrmaliger Erneuerung des Reductionsmittels 24 Stunden am Rückflufskühler im Sieden erhalten. Nachdem alkalisch gemacht ist, wird mit Aether ausgeschüttelt, der Aether verdampft und Rückstand mit Wasserdampf destillirt. Destillat wird fractionirt. Ausbeute 6 g. Siedep. 254 bis 257° bei 760 mm. Wasserhelle, stark lichtbrechende Flüssigkeit. Spec. Gewicht 0,9946. Riecht cumarinartig. Leicht löslich, auch in heifsem Wasser, nicht in Alkalien (analysirt). — *o-Phenylcumarketon*, $OH . C_6H_4 . CH = CH . CO . C_6H_5$. Darstellung wie beim o-Propylcumarketon. Umkrystallisiren aus heifsem Benzol. Hellgelbe oder hellgrüne, glänzende Blättchen. Schmelzp. 153 bis 154° unter Zersetzung (analysirt). — *Phenylhydrazon.* 2 g Keton

werden in 15 ccm Alkohol gelöst und 1 g Phenylhydrazin in 6 ccm 50 proc. Essigsäure zugefügt. Vier Stunden am Rückflufskühler kochen und abscheiden des Hydrazons mit Wasser. Umkrystallisiren aus Alkohol. Leicht löslich. Lösungen blaufluorescirend. Schmelzp. 136° (analysirt). — *Tetrabromproduct*, $OH.C_6H_2Br_2.CHBrCHBr.CO.C_6H_5$. Darstellung: Lösen des Ketons in Eisessig und Zutropfenlassen von gerade so viel Brom, dafs die Farbe desselben sofort verschwindet. Beim Versetzen mit Wasser scheiden sich nach einiger Zeit gelbliche Nadeln ab. Umkrystallisiren aus warmem Eisessig. Schmelzp. 167 bis 168°. Durch siedenden Alkohol tritt Zersetzung ein (analysirt). — *Benzoylverbindung*, $C_6H_5.CO.O.C_6H_4.CH{=}CH.CO.C_6H_5$; nach Schotten-Baumann. Weifse Krystallmasse. Löslich in Alkohol und Aether, Schmelzp. 102° (analysirt). — *Phenyldihydrocumaralkohol*, $HO.C_6H_4.CH_2.CH_2.CHOH.C_6H_5$. Reduction wie oben. Nach dem Verdunsten des Aethers erstarrt der Rückstand sehr bald. Lösen in heifsem Benzol und Fällen mit Ligroin. Mikroskopische Nädelchen. Schmelzp. 96 bis 97°. Ausbeute aus 10 g Keton 6,5 g. In concentrirter Schwefelsäure mit rother Farbe löslich. Giebt kein Hydrazon (analysirt). — *Dihydrophenylcumaran*,

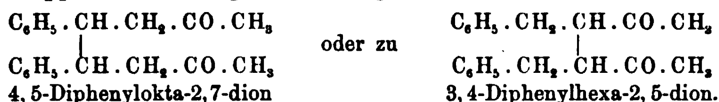


Darstellung: 2 g Phenyldihydrocumaralkohol werden in 10 g 2 proc. methylalkoholischer Salzsäure gelöst und vier Stunden am Rückflufskühler gekocht.. Nach dem Erkalten scheidet sich eine weifse Krystallmasse ab. Umkrystallisiren aus Methylalkohol. Ausbeute 1,6 g. Schmelzp. 44 bis 45°. Sehr leicht löslich, aufser in Ligroin und Wasser. Riecht cumarinartig. Giebt mit concentrirter Schwefelsäure keine Färbung (analysirt). *Stl.*

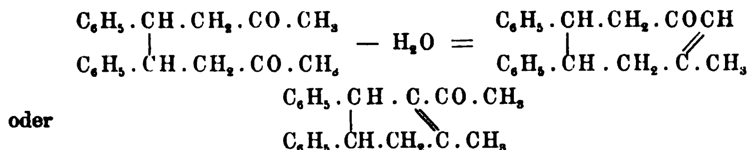
C. Harries und G. Eschenbach. Ueber Reduction ungesättigter Ketone[1]. — Die Reduction des Benzylidenacetons mittelst Natriumamalgam, die bereits schon von Engler und Leist[2] vorgenommen worden und zu einem bei 68° schmelzenden Producte führte, welches nach der Meinung dieser Forscher als ein secundär hydrirter Alkohol aufgefafst werden mufste, nahmen die Verfasser jetzt auf, um die in der vorigen Arbeit[3] angestellten Reductionsversuche auch auf andere ungesättigte Ketone auszudehnen. Sie erhielten jedoch nur harzige Producte. Wird jedoch bei der Reduction gut gekühlt und die Lösung durch

[1]) Ber. 29, 380. — [2]) Ber. 6, 254. — [3]) Ber. 29, 375.

Essigsäure stets schwach sauer gehalten, so erhält man ein Gemisch mehrerer Körper. Zunächst circa 30 Proc. Benzylaceton, C_6H_5. $CH_2 . CH_2 . CO . CH_3$, dann circa 16 Proc. eines festen, schön krystallisirenden, bei 161° schmelzenden Körpers mit Ketoneigenschaften und wie die Unfähigkeit, Brom zu addiren, ergab, ohne doppelte Bindung. Sein Siedepunkt liegt ungefähr 100° höher als der des Benzylacetons. Nach der Analyse hat der Körper 1 Atom Wasserstoff mehr als Benzylidenaceton und eins weniger als Benzylaceton. Aus der empirischen Formel $C_{10}H_{11}O$, den Ketoneigenschaften und dem um 100° höheren Siedepunkte glauben Verfasser schliefsen zu müssen, dafs bei der Reduction 2 Mol. Benzylidenaceton in der doppelten Bindung zusammengetreten seien, entweder zu



Der Beweis entschied für das erstere, weil die Verbindung unter keinen Umständen in ein Pyrrolderivat überzuführen war, was bei letzterem nach Knorr[1]), Paal und Schneider[2]) hätte der Fall sein müssen. Merkwürdiger Weise spaltet der neue Körper unter Einwirkung von Natriumalkoholat Wasser ab und geht in ein cyklisches Gebilde über, das fast denselben Siedepunkt (330 bis 335°) zeigte, wie die Muttersubstanz. Der Vorgang läfst sich auf zwei Weisen formuliren:



Ein Beweis für eine der beiden Formeln konnte bis jetzt nicht erbracht werden. Reduction des Benzylidenacetons: 100 g Benzylidenaceton werden in 300 ccm Alkohol gelöst, mit 50 Proc. Essigsäure stets schwach sauer gehalten und 1500 g 2,5 proc. Natriumamalgam eingetragen. Temperatur 10 bis 15°. Verdünnen mit der 10 fachen Menge Wasser und mehrfach ausäthern. Nach dem Verdunsten des Aethers hinterbleibt ein zum Theil erstarrendes Oel. Der feste Körper wird durch Waschen mit Alkohol vom Oele befreit. Ausbeute circa 10 Proc. Das in Alkohol gelöste Oel wird nach Verjagen des Alkohols fractionirt und das bei 235 bis 236° übergehende, das mit $NaHSO_3$ eine

[1]) Ber. 19, 46. — [2]) Daselbst, S. 3157.

gut krystallisirende Verbindung lieferte und die sonstigen Eigenschaften des Benzylacetons aufwies, gesondert aufgefangen. Ausbeute 30 Proc. Durch weitere Destillation unter stark vermindertem Druck ging ein Oel über, aus welchem nach dem Erkalten noch beträchtliche Mengen des bei 161° schmelzenden Körpers gewonnen wurden. Bei Anwendung amalgamirten Aluminiums war die Ausbeute an Benzylaceton ganz unbedeutend, während das Diketon, wie bei Anwendung von Natriumamalgam erhalten wurde. Das 4,5-Diphenylocta-2,7-dion schmilzt bei 161°; siedet bei gewöhnlichem Druck bei 335 bis 340°; bei 10 mm bei 221 bis 222°. 1 g löst sich in 17,5 ccm heifsem Alkohol und 400 ccm von 15°. Leicht löslich in heifsem Benzol und Eisessig. Aus letzterem in über centimetergrofsen, farblosen Parallelepipeden krystallisirend. Nicht flüchtig mit Wasserdampf; mit essigsaurem oder alkoholischem Ammoniak im Einschlufsrohr erhitzt, liefert es kein Pyrrol- oder Pyridinderivat. Mit $NaHSO_3$ keine Verbindung. In concentrirtem H_2SO_4 grün löslich (analysirt). — *Phenylhydrazon*, $\left(C_6H_5.\underset{|}{C}H.CH_2.C{<}{}^{N.NH.C_6H_5}_{CH_3}\right)_2$. Das Diketon wird in der 20fachen Menge Alkohol gelöst und etwas mehr als die berechnete Menge Phenylhydrazin in der Siedehitze zugegeben. Die Krystallisation beginnt sofort. Ausbeute 90 Proc. Hydrazon schwer löslich in allen Lösungsmitteln. Zersetzt sich anscheinend beim Umkrystallisiren. Schmelzp. 194°. Bräunt sich schon bei 170° (analysirt). Ein Monohydrazon, ebenso ein Monoxim, konnten nicht erhalten werden. — *Oxim*, $(C_6H_5.\underset{|}{C}H.CH_2.C(NOH)CH_3)_2$. 1 g Diketon wird in 20 ccm heifsem Alkohol gelöst und 1,5 g salzsaures Hydroxylamin und die berechnete Menge Kalilauge oder überschüssige Soda zugesetzt. Das Oxim fällt schon in der Wärme aus. Lösen in viel Alkohol und Eindampfen bis zur beginnenden Krystallisation. Sintert bei 200° zusammen und schmilzt bei 235 bis 237° (analysirt). Ergab weder nach Knoevenagel ein Pyridinderivat, noch nach Auwers[1]) durch Erhitzen mit Wasser ein zugehöriges Anhydrid. Die Reduction in alkalischer Lösung lieferte ein nicht krystallisirendes Product. In saurer Lösung fand keine Einwirkung statt. Zwölfstündiges Kochen mit Zinkstaub und alkoholischer Salzsäure lieferte einen noch nicht näher untersuchten festen Körper vom Schmelzp. 120°. — Oxydationsversuche: Unterchlorigsaures Natron, Kaliumbichromat und Schwefelsäure bezw. Eisessig wirkten nicht ein. Chromsäure oxydirt zu Benzoë-

[1]) Ber. **21**, 810.

säure. Mit concentrirter Salpetersäure entstehen zwei stickstoffhaltige Körper vom Schmelzp. 130° bezw. 67 bis 68°. — Einwirkung von Natriumalkoholat: 2 g Diketon wurden in 800 ccm absolutem Alkohol gelöst und unter Kühlung 3 g festes, alkoholfreies Natriumäthylat zugefügt. Nach 12 bis 24 stündigem Stehen wird mit Eisessig neutralisirt, der Alkohol verdampft, auf dem Wasserbade zur Trockne verdampft, der Rückstand gepulvert und mit Aether extrahirt. Ausbeute 70 bis 80 Proc. Der Körper krystallisirt aus Alkohol in hellen, durchsichtigen Tafeln. Schmelzp. 87°. Siedep. 330 bis 335°. Geruchlos und nicht flüchtig mit Wasserdampf (analysirt). Oxim und Hydrazon konnten nicht erhalten werden. Gegen Oxydationsmittel beständig. Mit concentrirter Salpetersäure entsteht ein stickstoffhaltiges Product. Verfasser wiederholten ferner die von Claisen[1]) vorgenommene Reduction des Mesityloxyds, da unter den Reductionsproducten desselben, wenn ihre Erklärung des Reductionsverlaufs beim Benzylidenaceton richtig war, sich ein ebensolches Diketon finden mufste. Sie erhielten aber stets dieselben Producte wie Claisen. Dieser hat für sein Reductionsproduct die Formel $C_{12}H_{20}O$ aufgestellt, welche sich nach der Annahme der Verfasser dahin erklären läfst, dafs zunächst 2 Mol. Mesityloxyd zusammentreten unter Addition zweier Wasserstoffatome und Austritt von 1 Mol. Wasser. Das Vorhandensein einer Ketongruppe wurde durch die Bildung eines Oxims bewiesen. Reduction des Mesityloxyds. 10 g Mesityloxyd wurden in 25 ccm Aether gelöst und 30 g Aluminiumamalgam zugegeben. Nach einer Stunde wurde abfiltrirt und Aluminiumschlamm öfter mit Aether ausgekocht. Das Oel wird nach dem Verdunsten des Aethers fractionirt und von 210 bis 220° besonders aufgefangen. — *Oxim.* Ein Gemisch von 10 g des bei 210 bis 220° siedenden Oeles, 10 ccm Alkohol und einer concentrirten Lösung von 8 g Hydroxylaminchlorhydrat und 6,4 g Aetzkali wird 24 Stunden im Rohr im Wasserbade erhitzt. Reactionsproduct angesäuert, ausgeäthert, Aether verdampft und rückständige Krystalle von anhängendem Oele durch Abpressen befreit. Ausbeute 25 bis 30 Proc. 1 g Oxim löst sich in $1^1/_2$ ccm heifsem Alkohol. Krystallisirt aus Alkohol in langen und breiten Prismen. Schmelzp. 156 bis 157°. Wird von Aether, Ligroin, verdünnter Schwefelsäure und verdünnter Natronlauge gelöst. Riecht nach Campher. Einstündiges Kochen mit 10 proc. Salzsäure regenerirt das Keton. Analyse stimmt auf $C_{12}H_{21}.NO + H_2O$. *Stl.*

---

[1]) Ann. Chem. **180**, 7.

C. Harries und G. Eschenbach. Ueber das 4, 5-Diphenyloctan-2, 7-dion [1]. — Bei der Reduction des Diketons entstehender Körper, ist, wenn man zur Operation Zinkstaub und alkoholische Salzsäure verwendet, sauerstofffrei von der Formel $C_{20}H_{24}$. Wahrscheinlich wird das zunächst gebildete intramolekulare Pinakon durch das starke Reductionsmittel weiter reducirt und so das 1, 2-Dimethyl-4, 5-diphenylhexamethylen gebildet. Es krystallisirt aus Petroläther beim langsamen Verdunsten derselben in grofsen, wasserhellen, schiefen Würfeln, die nach Klautsch's Untersuchung triklin sind. Dieser Kohlenwasserstoff schmilzt ziemlich scharf bei 97°. Die nicht schmelzenden Krystallpartikelchen, die erst gegen 140° schmelzen, sind auf eine Beimengung isomerer Kohlenwasserstoffe zurückzuführen. Der Siedepunkt dieses Kohlenwasserstoffs liegt bei circa 270°. Bei der Oxydation des Diphenyloctandions mit concentrirter Salpetersäure unter Erwärmung und nachfolgendem Eingiefsen in Wasser erhält man gelblichweifse Flocken, die sich in Aether lösen und aus dieser Lösung durch Petroläther gefällt werden. Der Schmelzpunkt ist ungenau, bei 120 bis 135°. Die Oxydation verläuft vermuthlich in zwei Phasen: Es entsteht unter Zerstörung der Acetonylgruppen zunächst Benzil, das dann weiter in die isomeren Dinitrobenzyle verwandelt wird. Auf Brom reagirt das Diketon erst in der Wärme und nach längerer Einwirkung. Die complicirte Reaction liefert je nach den Versuchsbedingungen Hexabrom-4, 5-diphenyloctan-2, 7-dion, ferner Stilbendibromid vom Schmelzp. 237, Gemische von höher bromirten Stilbenen und Tetra- und Pentabromaceton. Wahrscheinlich bildet sich zunächst Hexabromdiphenyloctandion, das bei weiterer Bromirung in Stilbendibromid, höher bromirte Stilbene und Bromacetone zerfällt. Werden 2 g Diketon in Eisessig gelöst und mit 8 g Brom zwei bis drei Stunden auf 130° erhitzt, so erhält man noch in der Wärme eine Substanz, die, aus Xylol umkrystallisirt, bei 267° schmilzt und grofse Aehnlichkeit mit den von Fittig und Stelling [2] angegebenen Eigenschaften des Hexabromdibenzyls hat. Versetzt man das Filtrat des genannten Körpers mit Wasser, so erhält man eine amorphe, weifse Substanz, die, aus Alkohol und Eisessig umkrystallisirt, in weifsen Nadeln vom Schmelzp. 190 bis 191° erhalten wird. Dieser Körper ist Hexabrom-4, 5-diphenyloctan-2, 7-dion. Aus der essigsauren Mutterlauge des eben beschriebenen Körpers erhält man auf Zusatz von 2 Thln. Wasser ein Gemisch von Tetra- und Pentabromaceton. *Sl.*

[1]) Ber. **29**, 2121. — [2]) Ann. Chem. **137**, 266.

Claus und Häfelin. Oxime fettaromatischer Ketone mit kohlenstoffreichem Alkyl [1]). — Verfasser stellten eine Anzahl Ketone und Oxime dar, welche sich von der Stearin- bezw. Palmitinsäure ableiten und demnach die Gruppen $C_{17}H_{35}$ beziehungsweise $C_{15}H_{31}$ enthalten. *m-Xylyl-Heptadecylketon* ([4] Stearo-m-xylon). Aus 2 Thln. m-Xylol, 1 Thl. Stearylchlorid und 1 Thl. Aluminiumchlorid; anfänglich Kühlen, später Erwärmen auf 100°. Das mit Aether aufgenommene Rohketon wird im Vacuum fractionirt. Bei 15 mm Druck geht die Stearinsäure bei 215°, das Keton bei 260 bis 280° über. Letzteres aus Alkohol weifse fettglänzende Blättchen, Schmelzp. 39° (analysirt). Mit verdünnter Salpetersäure oxydirt (2, 4) Dimethylbenzoësäure, Schmelzp. 126°. *Stearo-m-xynoloxim.* 1 Mol. Keton wird mit 2 Mol. Hydroxylaminchlorhydrat und 1 Mol. Soda in alkoholischer Lösung drei Stunden in gelindem Sieden erhalten, dann noch einmal gleich viel Hydroxylaminchlorhydrat und Soda zugesetzt und wieder zwei bis drei Stunden erwärmt. Hierauf ist die Oximirung beendet. Reactionsmasse in Wasser giefsen und kalt stehen lassen, bis abgeschiedenes Oel erstarrt. Beim Umkrystallisiren aus Alkohol scheidet sich das Oxim immer erst ölig ab. Schmelzp. 45° (analysirt). In indifferenten Lösungsmitteln löslich, in Wasser und Alkalien unlöslich. Erhitzen mit concentrirter Salzsäure im Rohre auf 125 bis 130° führt quantitativ zu den Componenten. Das Product der Beckmann'schen Umlagerung schmolz bei 84 bis 95° und ergab durch Spaltung mittelst concentrirter Salzsäure im Rohre nur Stearinsäure und m-Xylidin ($\overset{1}{C}H_3 . \overset{3}{C}H_3 . \overset{4}{N}H_2$). Auch die flüssige Form des Oxims führte bei gleicher Behandlung zu gleichem Resultate. *Phenylheptadecylketon* (Stearophenon), $C_6H_5CO . C_{17}H_{35}$. Darstellung wie bei vorigem. Das Keton geht bei 15 mm Druck bei 250 bis 270° über. Aus Alkohol: kleine Blättchen, Schmelzp. 59° (analysirt). *Stearophenonoxim.* Farblose, blumenkohlartige Wärzchen oder Blättchen. Schmelzp. 53° (analysirt). Bei der Umlagerung entsteht nur Stearinsäureanilid. Schmelzp. 93°. *p-Xylylheptadecylketon*, $C_6H_3(\overset{1}{C}H_3 . \overset{4}{C}H_3)\overset{3}{C}OC_{17}H_{35}$. Geht bei 15 mm Druck bei 260 bis 280° über. Aus Alkohol glänzende, farblose Blättchen, Schmelzp. 57° (analysirt). *Stearo-p-xylonoxim.* Schmelzp. 50° (analysirt). Umlagerung führt ausschliefslich zur Bildung von Stearinsäurexylid. *Stearotoluonoxim*, $C_6H_4(\overset{1}{C}H_3)–\overset{4}{C}–(N.OH)C_{17}H_{35}$, aus Tolylheptadecylketon. Glänzende Nädelchen.

[1]) J. pr. Chem. [2] 54, 391.

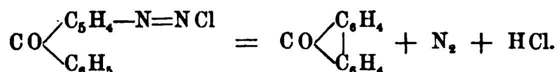
Schmelzp. 64° (analysirt). Durch Umlagerung entsteht nur Stearyl-p-toluid. *Palmitotoluonoxim*, $C_6H_4(\overset{1}{C}H_3)$-C-(N.OH)$C_{15}H_{31}$, aus p-Tolylpentadecylketon. Glänzende Nädelchen. Schmelzp. 60°. Die Umlagerung führt stets nur zu Palmityl-p-toluid. *Mesitylpentadecylketon*, $C_6H_2(CH_3)_3CO . C_{15}H_{31}$. Geht bei 15 mm Druck bei etwa 280° über. Aus Alkohol weifse Blättchen. Schmelzpunkt 35° (analysirt). Bildet kein Oxim. Obige Versuche bewiesen, dafs entgegen der Ansicht van't Hoff's immer nur eine Oximform auftritt, wenn die eine Gruppe aromatisch, die andere fetter Natur ist. *Stl.*

William C. Comstock. Die Anwendung von Antimontrichlorid in der Synthese aromatischer Ketone [1]). — Zu gewissen Synthesen, welche man seither mit Aluminiumchlorid ausgeführt hat, läfst sich statt dessen Antimonchlorid anwenden. Bisher wurde dargestellt: Benzophenon aus Benzoylchlorid und Benzol (Ausbeute 70 Proc. der berechneten); o- und p-Tolylketon aus Benzoylchlorid und Toluol (72 Proc.; 64 Proc. bestanden aus p-); p-Xylylphenylketon aus Benzoylchlorid und p-Xylol (80 Proc.). Bei Phenoläther statt Kohlenwasserstoff ist die Methode weniger ergiebig. Triphenylmethan läfst sich aus Chloroform mit Hülfe von Antimontrichlorid nicht darstellen; ebenso sind Synthesen mit Benzylchlorid nicht empfehlenswerth. Synthese eines Esters aus Chlorkohlensäureester und p-Xylol gelang nicht. Bei der Synthese der Ketone wird das Säurechlorid mit Kohlenwasserstoff und viel Antimonchlorid am Rückflufskühler erwärmt. *Stl.*

C. Graebe und F. Ullmann. Ueber o-Aminobenzophenon [2]). — Verfasser stellten nach Hofmann'scher Methode aus dem Amid der Benzoylbenzoësäure Aminobenzophenon dar und gewannen aus dem Amid 40 Proc. Aminoverbindung, während sie gleichzeitig wieder 40 Proc. Amid und Säure zurückerhielten. Wesentlich für gute Ausbeute ist die fein krystallinische Form des Amids, das nicht in trocknem Zustande angewendet werden darf. Vom Phtalsäureanhydrid ausgehend, stellten Verfasser nach etwas modificirter Pechmann'scher Angabe die Benzoylbenzoësäure und aus dieser mittelst Phosphorpentachlorid das Chlorid derselben dar. 50 g geschmolzene Benzoylbenzoësäure wurden in 300 ccm thiophenfreiem Benzol gelöst, Phosphorpentachlorid in geringem Ueberschusse zugefügt und dann noch eine Stunde auf dem Wasserbade erwärmt. Darauf wurde der Kolben in kaltes

[1]) Chem. Centr. **67**, II, 350; Amer. Chem. J. **18**, 547—552. — [2]) Ann. Chem. **291**, 9.

Wasser gestellt, Ammoniak eingeleitet und schliefslich das Benzol mittelst Wasserdampf entfernt. Der erstarrte Rückstand, das Amid, wurde in möglichst wenig Alkohol unter Zusatz von etwas concentrirtem Ammoniak gelöst und die Lösung in 2 Liter am Rückflufskühler siedendes Wasser eingegossen. Heifs filtrirt und abkühlen lassen. Aus 50 g Säure wurden 47 g Amid erhalten. Aus Toluol umkrystallisirt, farblose, feine Nadeln. Schmelzpunkt 165° (corr.). Kaum löslich in kaltem, besser in heifsem Wasser, sehr leicht in Alkohol und Benzol (analysirt). Um aus dem Amid das Amidobenzophenon zu gewinnen, wird ersteres in feuchtem Zustande angewandt, da trocknes schlechte Ausbeuten giebt. Darstellung: 10 g Amid, mit 30 ccm 10 proc. Natronlauge verrieben, werden in ein aus 15 g NaOH, 15 g Br und 100 ccm Wasser bestehendes, gekühltes Hypobromit eingetragen. Temperatur nicht über 8°. Man setzt 5 ccm Alkohol zu und erhitzt zum Sieden, wobei sich gelbe Tropfen von fast reinem Aminobenzophenon abscheiden, die beim Erkalten erstarren. Aus Alkohol monokline Tafeln oder Prismen. Schmelzp. 105°. Chlorhydrat, durch Lösen in heifser, verdünnter Salzsäure gewonnen, in farblosen Nadeln krystallisirend. Schmelzp. 179 bis 180° unter Salzsäureabspaltung. Löslich in Alkohol, nicht in Aether. Verfasser diazotirten das Aminobenzophenon in wässeriger Lösung. Beim Erwärmen schied sich unter Stickstoffentwickelung ein gelbes Oel ab, das nachher mit Aether aufgenommen wurde. Natronlauge nahm aus der ätherischen Lösung einen kleinen Theil auf. Derselbe erwies sich, nachdem er durch Säure wieder gefällt und durch Krystallisation aus Aether gereinigt war, als Oxybenzophenon. In seinen Eigenschaften übereinstimmend mit dem von Heiber[1]) beschriebenen. Der in Natronlauge nicht lösliche Körper (aus 5 g Amin ca. 4 g) war *Fluorenon*. Grofse, gelbe Tafeln vom Schmelzp. 84°. Schmelzen mit NaOH verwandelte ihn in Biphenylencarbonsäure vom Schmelzp. 110°. Demnach verlief die Hauptreaction nach der Gleichung:



$$CO\begin{cases} C_6H_4-N{=}NCl \\ C_6H_5 \end{cases} = CO\begin{cases} C_6H_4 \\ | \\ C_6H_4 \end{cases} + N_2 + HCl.$$

Acridin konnte durch Behandeln des Aminobenzophenons mit Phosphorchlorid und nachfolgende Destillation nur in Mengen von weniger als 1 Proc. erhalten werden; der gröfste Theil verkohlte. Acridon entsteht durch Erhitzen des Aminobenzophenons mit 4 Thln.

[1]) Ber. 24, 3685.

Bleioxyd auf 300 bis 350°. Nach dem Erkalten mit Alkohol ausgezogen, wurde das Acridon durch einige Tropfen Salzsäure und Wasser gefällt. Ausbeute 40 bis 50 Proc. *Stl.*

L. Gattermann und H. Schulze. Ueber Thiobenzophenon [1]). — Benzophenon in Benzollösung mit Phosphorpentasulfid behandelt, liefert Thiobenzophenon, dem aber immer Benzophenon in gröfserer Menge beigemischt ist. Die Trennung beider ist wegen der Zersetzlichkeit der Thioverbindung schwierig. Verfasser schlugen deshalb zur Darstellung des Thioketons folgenden Weg ein: Benzophenonchlorid (aus Benzophenon und Phosphorpentachlorid durch Erhitzen auf 220 bis 240° erhalten) wurde mit Schwefelkaliumlösung unter Vermeidung eines Ueberschusses an Schwefelkalium übergossen. Die Mischung erwärmt sich, färbt sich intensiv blau und scheidet auf Wasserzusatz das Thioketon ab, das ausgeäthert und im Vacuum fractionirt wird. Siedep. 174° bei 14 mm. Tiefblau gefärbtes Oel, bald zu blauen Nadeln erstarrend. Nur in Kohlensäure längere Zeit haltbar. Zusammensetzung $C_6H_5.CS.C_6H_5$ (analysirt). Mit alkoholischem Kali in Benzophenon, mit Hydroxylamin in Benzophenonoxim übergehend. Erhitzen mit Kupferpulver liefert Tetraphenyläthylen. Auch andere Ketonchloride geben mit Schwefelkalium Thioketone. *Stl.*

Paul Bourcet. Ueber das p-Benzoyltoluol [2]). — Verfasser stellt Derivate des nach Friedel und Crafts' Synthese gewonnenen *p-Benzoyltoluols* dar. Um Bildung grünlicher zäher, nur schwierig zu entfernender Nebenproducte zu vermeiden, ist grofser Ueberschufs an Toluol anzuwenden. Reaction anfangs sehr heftig, schliefslich durch Erhitzen bis zum Siedepunkt des Toluols zu beenden. Nach dem Erkalten in viel Wasser giefsen. p-Benzoyltoluol in der oben schwimmenden Toluolschicht mit blafsrother Farbe gelöst. Man entfernt durch Schütteln mit Soda die Benzoësäure, filtrirt, trocknet und destillirt die Hauptmenge des Toluols ab. Rückstand besteht aus unreinem Benzoyltoluol, das durch Waschen mit Petroläther von der anhaftenden rothen Substanz zu befreien ist. Aus Petroläther oder Alkoholäther krystallisirt: 5 bis 6 cm lange monokline Krystalle. Ausbeute 92 Proc. — *p-Benzoylbenzylbromid*, $C_6H_5COC_6H_4CH_2Br$. Aus auf 150° erhitztem Benzoyltoluol und Brom. Durch Waschen mit Wasser vom Bromwasserstoff befreit und aus Alkohol krystallisirt: Weifse, monokline Krystalle, Schmelzp. 96,6° (analysirt). Mit Kaliumpermanganat oxydirt p-Benzoylbenzoësäure, Schmelzp. 194 bis

[1]) Ber. 29, 2944. — [2]) Bull. soc. chim. 15, 945.

195°. — *p-Benzoylbenzylalkohol*, $C_6H_5COC_6H_4CH_2OH$, durch Kochen des Bromides mit 2 proc. Sodalösung. Eingedampftes Rohproduct aus siedendem Wasser umkrystallisirt: weifse, perlmutterglänzende Blättchen, Schmelzp. 48,3° (analysirt). — *Essigester des p-Benzoylbenzylalkohols*, $C_6H_5COC_6H_4 . CH_2OCOCH_3$, aus p-Benzoylbenzylbromid und überschüssiger 3 proc. Kaliumacetatlösung durch Kochen am Rückflufskühler. Vom unveränderten Bromid abfiltriren, fast zur Trockne eindampfen, dann mit Aether behandeln. Aus Aether krystallisirt feine, weifse, Nadeln, Schmelzp. 36° (analysirt). — *p-Benzoyldiphenylmethan*, $C_6H_5COC_6H_4CH_2C_6H_5$, aus p-Benzoylbenzylbromid, Benzol und Aluminiumchlorid. Reactionsproduct in Wasser giefsen, Benzollösung trennen, Ueberschufs abdestilliren. Rückstand zur röthlichen Krystallmasse erstarrend, von anhängender brauner Masse durch Aufstreichen auf Thon befreien. Aus Benzol oder Eisessig mehrfach umkrystallisirt: Weifse Rhomben, Schmelzp. 157° (analysirt). — *p-Benzoylbenzylidendibromid*, $C_6H_5COC_6H_4CHBr_2$, durch Zutropfen von Brom zu dem im Oelbade auf 170° erhitzten p-Benzoyltoluolproduct erstarrt nach dem Erkalten. Aus Alkohol monokline Krystalle vom Schmelzp. 86,8° (analysirt). Oxydirt p-Benzoylbenzoësäure. — *p-Benzoylbenzaldehyd*, $C_6H_5COC_6H_4CHO$, durch Erhitzen von p-Benzoylbenzylidendibromid mit Wasser und kohlensaurem Kalk im Bombenrohr auf 180°. Kalkzusatz nur zur Wegnahme der Bromwasserstoffsäure, um Condensation zu verhindern. Rohproduct zur Reinigung aus heifsem Wasser umkrystallisiren. Weifse Blättchen, Schmelzp. 64,2°. Mit Natriumbisulfit krystallisirte Verbindung. — *p-Benzoyltriphenylmethan*, $C_6H_5COC_6H_4CH(C_6H_5)_2$ analog dem entsprechenden Diphenylmethan aus Benzoylbenzylidendibromid, Benzol und Aluminiumchlorid. Aus Benzol oder Essigsäure weifse rhombische Krystalle vom Schmelzp. 164° (analysirt). — *p-Benzoyltriphenylcarbinol*, $C_6H_5COC_6H_4C(OH)(C_6H_5)_2$, durch Oxydation von Benzoyltriphenylmethan mit Chromsäure in eisessigsaurer Lösung bei Wasserbadtemperatur. Durch Eingiefsen in viel Wasser abscheiden. Aus Essigsäure krystallisirt: monokline Krystalle. Schmelzp. 158° (analysirt). *Stl.*

M. A. Collet. Ueber die Einwirkung des α-Brompropionchlorids auf Benzol bei Gegenwart von Aluminiumchlorid [1]). — Directe Darstellung von Phenylacetylbenzol unter Verwendung von Monochloracetylbenzol nach Friedel-Crafts' Synthese gelingt nicht. Wohl aber ist diese Substitution bei dem Di- und

[1]) Bull. soc. chim. 15, 715.

Trichloracetylchlorid möglich und man erhält dann in beiden Fällen Diphenylacetophenon, $(C_6H_5)_2CHCOC_6H_5$ [1]). Verfasser liefs Aluminiumchlorid (1 Thl.) auf Gemisch von Benzol (8 bis 10 Thle.) und α-Brompropionylchlorid (1 Thl.) einwirken. Braunes Reactionsproduct mit Wasser zersetzt, Benzollösung abgehoben, getrocknet und Ueberschufs abdestillirt. Rückstand im Vacuum mehrmals rectificirt, destillirte dann bei 20 mm Druck bei 135 bis 137°. Zusammensetzung: $CH_3CHBrCOC_6H_5$. Das Keton ist ein farbloses, stark lichtbrechendes Oel von brennendem Geschmack, zu Thränen reizend. Spec. Gewicht 1,42 (15°). Mit Kaliumpermanganat oxydirt Benzoësäure. Gemisch von 1 Mol. Keton und 1 Mol. Anilin erstarrt bald zu gelblicher Krystallmasse. Anilid mehrmals aus Alkohol krystallisirt: gelbe Nadeln, Schmelzp. 98°. Unlöslich in Wasser. Formel $CH_3CH(NH.C_6H_5)COC_6H_5$ (analysirt). Pampel und Schmidt [2]) haben durch directe Bromirung des Propionylbenzols ein isomeres Brompropionylbenzol erhalten. Anilid desselben schmilzt bei 38°. Das zu diesen Versuchen verwandte α-Brompropionylchlorid ist durch Einwirkung von Phosphortrichlorid auf α-Brompropionsäure erhalten worden. Farblose Flüssigkeit, Siedep. 131 bis 133°, spec. Gewicht 1,67 (11°) (analysirt). Einwirkung des Chlorids auf Benzol wurde in verschiedener Weise ausgeführt, ohne dafs es möglich gewesen wäre, das substituirte Halogen durch Phenyl zu ersetzen. *Stl.*

L. Rousset. Ueber einige Ketone des Naphtalins [3]). — Die Darstellung der Ketone geschah durch Lösen von 1 Mol. Naphtalin in siedendem Schwefelkohlenstoff, Zufügen von 133 g Aluminiumchlorid und Eintropfen verschiedener Säurechloride. Die hierbei entweichende Salzsäure wurde behufs Controlirung der Reaction bestimmt. Die in annähernd gleicher Menge entstehenden Isomeren (nur β-Isopropylnaphtylketon bildet sich nur in geringer Menge) wurden vermittelst der verschiedenen Löslichkeit ihrer Pikrinsäureverbindungen getrennt: 1. *Methylnaphtylketon*, $C_{10}H_7-CO-CH_3$. Die bisherigen Angaben hierüber von Roux [4]), Pampel und Schmidt [5]), Claus und Feist [6]) und Claus und Terstegen [7]) zeigen wenig Uebereinstimmung. Die Reaction wurde mit Acetylchlorid in der *Kälte* ausgeführt, das Product in Wasser gegossen, abgekühlt, die Schwefelkohlenstofflösung erst mit Wasser, dann mit verdünnter Sodalösung, zuletzt wieder mit

---

[1]) Bull. soc. chim. 13, 857; 15, 22. — [2]) Ber. 19, 2897. — [3]) Bull. soc. chim. [3] 15, 58—72. — [4]) JB. f. 1887, S. 731. — [5]) JB. f. 1886, S. 1644. — [6]) Daselbst, S. 1650. — [7]) JB. f. 1890, S. 1351.

Wasser gewaschen, der Schwefelkohlenstoff abdestillirt, der Rückstand im Vacuum destillirt. Bei der zweiten Destillation siedet das so erhaltene Gemisch von *α*- und *β*-Keton bei 154 bis 156° (5 mm) und erstarrt butterartig. Durch Lösen in Alkohol und Zusatz gesättigter alkoholischer Pikrinsäurelösung wird das *Pikrat des α-Methylnaphtylketons*, $C_{10}H_7-CO-CH_3 . C_6H_2(NO_2)_3OH$, in gelben, bei 116° schmelzenden Nadeln abgeschieden. Es wird in der Wärme mit Sodalösung zersetzt, das aufschwimmende Oel in Aether aufgenommen, der Aether abdestillirt, der Rückstand im Vacuum destillirt. Das so erhaltene *α-Methylnaphtylketon* siedet bei 166 bis 167° (12 mm), bei 295 bis 296° unter gewöhnlichem Druck $D^0 = 1{,}1336$. Durch Salpetersäure wird es zu *α*-Naphtoësäure oxydirt. Sein *Oxim* schmilzt bei 135 bis 136°. Aus der alkoholischen Mutterlauge des Pikrats wird durch Abdestilliren, Zersetzung mit Soda u. s. w. das schon von Claus und Terstegen beschriebene *β-Methylnaphtylketon* gewonnen. Es bildet weiſse Nadeln, schmilzt bei 51° und siedet bei 171 bis 172° (11 mm). Oxydirt giebt es *β*-Naphtoësäure. Sein *Oxim* schmilzt bei 142 bis 143°. — 2. Das mittelst Propionylchlorid erhaltene Gemisch von *α*- und *β-Aethylnaphtylketon*, $C_{10}H_7-CO-C_2H_5$, wurde mit Petroleumäther erwärmt. Beim Erkalten krystallisirt das *α*-Keton aus. Das Filtrat wird abdestillirt, der Rückstand in Alkohol gelöst, heiſs mit Pikrinsäurelösung vermischt und abgekühlt, wobei das Pikrat des *α*-Ketons in Nadeln vom Schmelzp. 77 bis 78° auskrystallisirt; die Mutterlauge liefert das *β*-Keton. *α-Aethylnaphtylketon* ist flüssig, siedet bei 166 bis 168° (8 mm), bei 305 bis 307° (gewöhnlicher Druck), $D^0 = 1{,}1082$. Oxydirt giebt es *α*-Naphtoësäure. Das *Oxim* schmilzt bei 57 bis 58°, *β-Aethylnaphtylketon* ist fest, schmilzt bei 56 bis 57°, siedet bei 312 bis 314° (gewöhnlicher Druck) und liefert *β*-Naphtoësäure. Sein *Oxim* schmilzt bei 133°. — 3. *Propylnaphtylketone*, mittelst Butyrylchlorid dargestellt. Aus der alkoholischen Lösung des Gemisches der isomeren Ketone wird durch Pikrinsäure hier die *β*-Verbindung abgeschieden (Schmelzp. 68 bis 69°). *α-Propylnaphtylketon* ist eine leicht gelbliche Flüssigkeit vom spec. Gew. $D^0 = 1{,}0861$. Siedep. 316 bis 318° (gewöhnlicher Druck). Oxydirt giebt es *α*-Naphtoësäure. Das *Oxim*, $C_{10}H_7C(NOH)C_3H_7$, ist flüssig und siedet bei 206 bis 208° (13 mm). Das *β-Propylnaphtylketon* krystallisirt aus Alkohol in weiſsen Krystallen, die Alkohol enthalten und bei 48° schmelzen. Getrocknet schmilzt es bei 50 bis 51° und siedet bei 322 bis 324° (gewöhnlicher Druck). Das *Oxim* bildet kleine Nadeln vom Schmelzp. 89°. — *Isopropyl-*

naphtylketon. Die Lösung des Rohproductes (aus Isobutyrylchlorid) giebt mit Pikrinsäure das bei 66 bis 67° schmelzende *Pikrat des α-Ketons*, $C_{10}H_7-CO-C(CH_3)_2 . C_6H_2(NO_2)_3OH$. Das α-Keton ist flüssig, von der Dichte $D^0 = 1,0761$ und Siedep. 308 bis 310° (gewöhnlicher Druck), 172 bis 174° (8 mm). Durch Oxydation entsteht nur α-Naphtoësäure. Das *Oxim* bildet weifse Nadeln, die bei 140°, nach dem Wiedererstarren dagegen schon bei 125° schmelzen. Das *β-Keton* ist ebenfalls eine Flüssigkeit von der Dichte $D^0 = 1,0617$ und dem Siedep. 312 bis 314°, bezw. 176° (8 mm). Das *Oxim* bildet weifse Krystalle vom Schmelzp. 121 bis 122°; Siedep. 200 bis 203° (12 mm). — Die alkoholische Lösung des mit Valerylchlorid bereiteten *Isobutylnaphtylketons*, $C_{10}H_7-CO-CH_2-CH(CH_3)_2$, giebt mit Pikrinsäure bei 87° schmelzende Krystallnadeln des β-Pikrats. Aus der Mutterlauge wird (unreines) *α-Keton* gewonnen. Dieses ist flüssig, vom spec. Gew. $D^0 = 1,059$ und dem Siedep. 319 bis 321° (gewöhnlicher Druck), 180 bis 182° (9 mm). Bei der Oxydation wurde keine reine Säure gewonnen. Das *Oxim* ist nicht krystallisirbar. Es siedet bei 200 bis 205° (11 mm). β-Isobutylnaphtylketon ist ebenfalls flüssig, hat die Dichte $D^0 = 1,050$ und siedet bei 323 bis 325° (gewöhnlicher Druck), 182 bis 183° (7 mm). Oxydirt giebt es β-Naphtoësäure. Sein *Oxim* schmilzt bei 99° und siedet bei 208 bis 210° (10 mm). — Auch die beiden bekannten *Phenylnaphtylketone* lassen sich mittelst Pikrinsäure in Benzollösung trennen; es scheiden sich bei 112 bis 113° schmelzende Krystalle des *Pikrats des β-Phenylnaphtylketons* (Schmelzp. 82°), $C_{10}H_7-CO-C_6H_5 . C_6H_2(NO_2)_3OH$, aus, während die Mutterlauge das bei 75° schmelzende α-Keton enthält. In alkoholischer Lösung werden beide Isomeren durch Pikrinsäure gefällt. *S.*

L. Rousset. Einwirkung von Säurechloriden auf Naphtoläther in Gegenwart von Aluminiumchlorid [1]). — Die Reaction, welche schon von Gattermann, Ehrhardt und Maisch [2]) studirt ist, wurde ebenso ausgeführt wie mit Naphtalin [3]), und zwar: 1. zwischen α-Naphtolmethyläther und Butyrylchlorid: Bildung von *Propyl-α-methoxynaphtylketon*, $C_3H_7-CO-C_{10}H_6(OCH_3)$; 2. zwischen β-Naphtolmethyläther und Acetylchlorid: Bildung von *Methyl-α-methoxynaphtylketon*, $CH_3-CO-C_{10}H_6(OCH_3)$. In beiden Fällen bilden sich mehrere Isomere und zwar bei der ersten Reaction drei. Das Hauptproduct, welches durch Um-

---

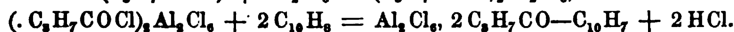
[1]) Bull. soc. chim. [3] 15, 633—638. — [2]) JB. f. 1890, S. 1344. — [3]) Vgl. vorstehendes Referat.

krystallisiren des im Vacuum destillirten Rohproductes aus Alkohol gewonnen wird, bildet weifse Blätter vom Schmelzp. 49 bis 50°. Seine alkoholische Lösung giebt mit Pikrinsäure ein *Pikrat*, $C_{10}H_6(OCH_3)C_3H_7 . C_6H_2(NO_2)_3OH$, vom Schmelzp. 90°. Die alkoholische Mutterlauge giebt mit Pikrinsäure ein bei 103 bis 104° schmelzendes *Pikrat* in schillernden, gelben Nadeln; das daraus abgeschiedene Keton krystallisirt aus Ligroin in farblosen Rhomboëdern vom Schmelzp. 33 bis 34°. Aus der Mutterlauge des letzteren Pikrats endlich wird durch Soda ein flüssiges Propylmethoxynaphtylketon erhalten vom Siedep. 212 bis 217° (18 mm). Die beiden letzten Ketone bilden sich nur in geringer Menge. Die Trennung aller drei kann auch direct durch Pikrinsäure geschehen. Bei der Einwirkung von Acetylchlorid auf β-Naphtolmethyläther bildet sich hauptsächlich das von Gattermann, Ehrhardt und Maisch[1]) beschriebene, bei 57 bis 58° schmelzende, bei 205° (22 mm) siedende Keton. Dieses giebt ein bei 135 bis 136° schmelzendes Pikrat in schönen, glänzenden Nadeln. Aus den Mutterlaugen wurde eine kleine Menge eines flüssigen, nicht näher untersuchten Ketons gewonnen. *S.*

G. Perrier. Sur la propylnaphtylcétone β[2]). — Zur Darstellung des β-Propylnaphtylketons verfährt Verfasser folgendermafsen: 2 Mol. Naphtalin und 2 Mol. Butyrylchlorid werden in Schwefelkohlenstofflösung auf dem Wasserbade mit Rückflufs erwärmt und allmählich 1 Mol. $AlCl_3$ hinzugefügt. Nach einer Stunde ist die Chlorwasserstoffentwickelung beendet und das Reactionsproduct beginnt zu krystallisiren; man decantirt in einen mit trockenem Chlorwasserstoff gefüllten Kolben und bringt den Niederschlag durch geringe Erwärmung in Lösung. Die *Doppelverbindung* von $AlCl_3$ und dem Keton krystallisirt dann in grünen Nadeln vom Schmelzp. 92 bis 95°, die sich am Licht schwärzen und an feuchter Luft verändern. Bei 97° zersetzen sie sich. Löslich in Chloroform, Schwefelkohlenstoff, schwer in Ligroin und CCl_4. Alkohol und Wasser führen, das letztere sehr heftig, Zersetzung zu dem *β-Keton* herbei. Die Bildung verläuft nach den Gleichungen:



$$2(C_3H_7COCl) + Al_2Cl_6 = (C_3H_7COCl)_2Al_2Cl_6,$$



$$(C_3H_7COCl)_2Al_2Cl_6 + 2C_{10}H_8 = Al_2Cl_6, 2C_3H_7CO{-}C_{10}H_7 + 2HCl.$$

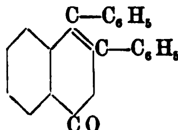
Die Methode ist auch bei anderen Ketonsynthesen mit Erfolg angewendet. *Mr.*

---

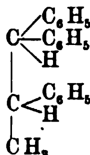
[1]) a. a. O. — [2]) Bull. soc. chim. 15, 322—323.

E. Noelting. Verfahren zur Darstellung von trisubstituirten Diamidophenylnaphtylketonen [1]). — In dem Verfahren der Patente Nr. 41751 [2]) und Nr. 79390 [3]) lassen sich die erwähnten tertiären, fettaromatischen Amine durch secundäre fettaromatische Amine, welche die Naphtylgruppe enthalten (Monomethyl- und Monoäthyl-α-naphtylamin), ersetzen. Man gelangt so zu Auraminderivaten, welche beim Behandeln mit Säuren oder Alkalien neue Ketone liefern. Aus Dimethylamidomethylbenzanilid und Monomethyl-α-naphtylamin gelangt man beispielsweise zu dem *Keton* $(CH_3)_2NC_6H_4-CO-C_{10}H_6NH(CH_3)$, welches grüngelbe Krystalle vom Schmelzp. 212° bildet. *Sd.*

Adolf Dahl. Ueber das Diphenylindon [4]). — Das von V. Meyer und Heil (Ber. 28, 2776) aus Benzophenonchlorid und Phenylessigsäuremethylester erhaltene Diphenylindon:



gab bei der Reduction mit Jodwasserstoff im Rohr Triphenylpropan:



einen weifsen, amorphen, bei 365° unzersetzt destillirenden Körper. Bei der Kalischmelze des Diphenylindons erhielt er statt der erwarteten Triphenylacrylsäure die durch Wasseranlagerung entstandene Triphenylmilchsäure, kochsalzähnliche Krystalle vom Schmelzp. 189° (aus Eisessig). Bei der Condensation von Benzophenonchlorid mit Phenylessigsäuremethylester wird als Nebenproduct noch Triphenylacrylsäuremethylester erhalten. Gelbe Nadeln aus Ligroin vom Schmelzp. 139°; die hieraus hergestellte Triphenylacrylsäure schmolz bei 213° und lieferte ein fein wolliges Baryumsalz. *Mg.*

A. Collet. Ueber Triphenyläthanon [5]). — Dichloracetylchlorid (1 Thl.), Benzol (10 Thle.) und Aluminiumchlorid (ca. 2 Thle.) werden etwa zwei Stunden auf dem Wasserbade erwärmt (in der

[1]) Patentbl. 2, 72; D. R.-P. Nr. 84655 vom 5. April 1895. — [2]) JB. f. 1885, S. 2248—2249. — [3]) Patentbl. 1895, S. 190. — [4]) Ber. 29, 2839—2841. — [5]) Bull. soc. chim. [3] 15, 22—23.

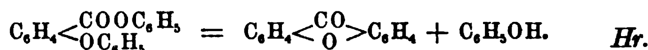
Kälte findet fast keine Reaction statt), wonach die Entwickelung von Salzsäuregas aufhört, das Product wird mit Wasser durchgeschüttelt und die benzolische Lösung abgehoben und destillirt, zuletzt im Vacuum. Bei 200 bis 300° geht eine krystallinische Masse über, welche noch einmal destillirt und dann aus Eisessig umkrystallisirt das Triphenyläthanon, $(C_6H_5)_2CHCOC_6H_5$, in schönen weifsen Nadeln, welche gegen 135° schmelzen, liefert. (Zwei Analysen.) *Stl.*

W. Kerp. Ueber Diphenylenketon und Pseudodiphenylenketon [1]. — Neben Diphenylenketon entsteht bei der Destillation von diphensaurem Kalk, wie schon Fittig [2]) angab, „ein rother Körper", welchen Verfasser „Pseudodiphenylenketon" nannte. Derselbe tritt namentlich dann in gröfserer Menge auf, wenn die Destillation gleich zu Anfang bei möglichst hoher Temperatur vorgenommen wird. Durch verdünnten Alkohol vom Keton getrennt und aus Aether krystallisirt: dunkelrothe Krystalle, Schmelzp. 85°. Von derselben Zusammensetzung wie das Keton (Analyse) und demselben Molekulargewicht (Bestimmung). Der rothe Körper kann in den gelben, das Diphenylenketon, auf verschiedene Weise (durch Licht, siedenden Alkohol, Wasserdampf etc.) übergeführt werden; nicht dagegen der gelbe in den rothen. Bei diesen Umwandlungen entsteht jedesmal ein zweiter rother Körper (Schmelzp. 250°), welcher in Alkohol, Aether, Alkalien und Säuren unlöslich ist. Beim Erhitzen des Pseudoketons mit concentrirter Salzsäure im Rohr auf 300° entsteht Fluorenalkohol (Analyse), Schmelzp. 156°. Sowohl aus dem Keton, wie aus dem Pseudoketon entsteht durch Reduction Fluorenalkohol (Schmelzpunkt, Analyse), durch Hydroxylamin dasselbe Oxim (Schmelzpunkt, Analyse), durch schmelzendes Kali dieselbe Phenylbenzoësäure (Schmelzpunkt, Analyse) und durch Ammoniumformiat das gleiche Gemenge von Kohlenwasserstoffen (Diphenyl? Fluoren). Mit rauchender Salpetersäure bildet das Keton in der Kälte eine Mononitro-, in der Wärme eine Dinitroverbindung. Letztere bildet gelbe feine Nadeln, Schmelzp. 290° (Analyse). Das Pseudoketon giebt mit rauchender Salpetersäure in der Kälte eine Dinitroverbindung. Fast in allen Lösungsmitteln unlöslich. Kleine, weifse verfilzte Nadeln. Schmelzp. 310° (Analyse). *Stl.*

B. Jeiteles. Notiz über das Verhalten von phenylsalicylsaurem Calcium bei der trocknen Destillation [3]. — Bei der trock-

[1]) Ber. 29, 228. — [2]) Ann. Chem. 166, 373; 193, 117. — [3]) Monatsh. Chem. 17, 65—67.

nen Destillation von Kalksalzen der aromatischen Aethersäuren, und zwar solcher mit Methyl- oder Aethylgruppen, entstehen fast ausnahmslos Aethersäureester [1]). Aus phenylsalicylsaurem Calcium, $C_6H_5O.C_6H_4.COOCa$, wurde jedoch neben Phenyläther und Phenol *Xanthon* (Diphenylenketonoxyd) erhalten. Es kann hierbei jedoch die intermediäre Bildung von phenylsalicylsaurem Phenylester angenommen werden, dessen Zerfall Xanthon und Phenol als Endproducte auftreten läfst:



$$C_6H_4<{}^{COOC_6H_5}_{OC_6H_5} = C_6H_4<{}^{CO}_{O}>C_6H_4 + C_6H_5OH. \qquad \textit{Hr.}$$

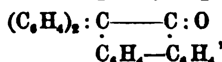
F. Mann und B. Tollens. Ueber das Euxanthon [2]). — Zu nachfolgenden Versuchen diente aus heifsem Wasser krystallisirtes Euxanthon. Reine, dunkelgelbe Nadeln; Schmelzp. 236 bis 238°. Metallverbindungen: Da das Euxanthon keine sauren Eigenschaften besitzt, vermag schon Kohlensäure das eingetretene Metall als Carbonat zu entfernen. Natriumeuxanthon: 6 g Euxanthon wurden in 20 ccm Wasser mit 2,2 g Natriumhydroxyd gelöst und über Schwefelsäure und Kalk der Verdunstung überlassen. Die krystallinische Masse wurde zwischen Filtrirpapier geprefst und bei 100° in kohlensäurefreier Luft getrocknet. Na berechnet für $C_{13}H_6O_4Na_2$ 16,91; gefunden 13,75 . 13,55. Bei einem zweiten Versuche wurde die krystallinische Masse mit Alkohol digerirt, abgesaugt, mit wenig Alkohol und Aether gewaschen und bei 110 bis 120° getrocknet. Analyse annähernd auf Dinatriumeuxanthon. Kaliumeuxanthon: Fast dieselben Resultate wie bei der vorigen. Darstellung ebenso. Calciumeuxanthon: 2 g Euxanthon, gelöst in 200 ccm 20 proc. kohlensäurefreiem Ammoniak und in 20 ccm 93 proc. Alkohol, wurden mit einer Auflösung von 1,5 g wasserfreiem Chlorcalcium gefällt. Der gelatinöse Niederschlag wurde auf einem Tuche gesammelt, mit Alkohol gewaschen, über Schwefelsäure und Natronkalk und dann bei 100° getrocknet. Zweite Bereitung: 2 g Euxanthon, 100 ccm siedender Alkohol, 33 ccm 20 proc. Ammoniak und 1,8 g Chlorcalcium werden noch einige Zeit im Wasserbade erhitzt. Der Niederschlag läfst sich dann absaugen und auswaschen (analysirt). Baryumeuxanthon: Darstellung wie Calciumeuxanthon. Das Baryumeuxanthon der ersten Darstellungsmethode entspricht nach der Analyse der Formel $C_{13}H_6O_4Ba$, das der zweiten dagegen der Formel $(C_{13}H_6O_4)_2Ba$. Das Calciumeuxanthon entspricht in beiden Fällen der Formel $C_{13}H_6O_4Ca$.

---

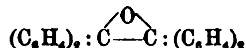
[1]) Vgl. H. Meyer, JB. f. 1887, S. 2052. — [2]) Ann. Chem. 290, 159.

Reduction des Euxanthons: Verfasser wiederholten die von Baeyer[1]), Salzmann und Wichelhaus[2]) ausgeführte Reduction des Euxanthons mittelst Natriumamalgam und gelangten zu gleichen Resultaten. Das Euxanthon wurde mit Wasser und Natriumamalgam mehrere Stunden im Wasserbade erhitzt und dann mit Salzsäure ein erst weifser, dann blau und schliefslich violett werdender, gallertartiger Niederschlag gefällt, der sich nicht abfiltriren liefs. Die Flüssigkeit wurde deshalb mit Aether geschüttelt, wobei er sich zusammenballte und dann beim Durchkneten mit Wasser hart wurde und sich pulvern und auswaschen liefs. Lösen in Alkohol und Verdunstenlassen gab eine spröde, schwarzviolette Kruste. Die Analysenzahlen führen zu einer dem Euxanthon $C_{13}H_8O_4$ gegenüber wasserstoffreicheren und wasserärmeren Formel, vielleicht $2\,C_{13}H_8O_4 + 4\,H - H_2O = C_{26}H_{18}O_7$. Löslich in concentrirter Schwefelsäure mit rother Farbe. Diese Lösung zeigt im Spectralapparat einen Absorptionsstreifen, der ziemlich genau auf der *D*-Linie liegt. *Stl.*

Heinrich Klinger und Carl Lonnes. Ueber Diphenyldiphenylen- und Tetraphenylen-pinacolin[3]). — Diphenyldiphenylenäthylen geht durch Oxydation in sein Pinacolin, $C_{26}H_{18}O$, über, monokline Krystalle vom Schmelzp. 172°. Es ist identisch mit dem aus Triphenylmethan, Benzoylchlorid und Kalium erhaltenen und demnach der *β*-Körper. Wird dementsprechend durch alkoholisches Kali in Benzoësäure und Phenyldiphenylenmethan gespalten und liefert mit Jodwasserstoff einen Kohlenwasserstoff, $C_{26}H_{18}$, der bei 235° schmilzt, dessen Constitution jedoch nicht entschieden wurde. Das Tetraphenylenpinacolin,



entsteht durch Behandeln von Fluorenketon in Aether mit Acetylchlorid und Zinkstaub neben dem Tetraphenylenpinacondiacetat. Tafeln vom Schmelzp. 258°. Dieselbe Verbindung wurde von Graebe und Stindt erhalten und ihr die Constitution

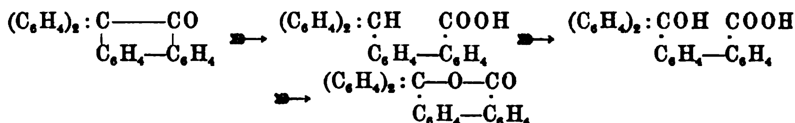


gegeben. Damit steht jedoch folgendes Verhalten bei der Oxydation im Widerspruch: Alkoholisches Kali liefert eine bei 243° bis 244° schmelzende Säure, $C_{26}H_{18}O_2$, welche selbst bei 340° nur sehr wenig Kohlensäure abspaltet und hauptsächlich das Pinacolin

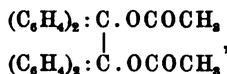
---

[1]) Ann. Chem. 155, 259; Ber. 2, 354. — [2]) Ber. 10, 1398. — [3]) Ber. 29, 2152—2156.

zurückbildet. Erst beim Erhitzen des Silbersalzes auf 250° tritt dies ein. In alkalischer Lösung oxydirt sie sich leicht zu einer Oxysäure, $C_{26}H_{18}O_3$, vom Schmelzp. 177 bis 178°, welche sehr leicht ein Lacton, $C_{26}H_{16}O_2$, vom Schmelzp. 218 bis 219° abspaltet. Diese Reactionen formuliren sich aus der unsymmetrischen Formel folgendermafsen:



Jodwasserstoff führt zu einem Kohlenwasserstoff, $C_{26}H_{16}$, Nadeln vom Schmelzp. 215°, der Brom nicht absorbirt und bei der Oxydation quantitativ einen bei 269° schmelzenden Körper, $C_{26}H_{16}O_2$, liefert. Das Tetraphenylenpinacondiacetat,



erhalten aus Fluorenketon (s. o.), hat den Schmelzp. 270°; seine Trennung vom Pinacolin gelingt nur schwer. *Ldt.*

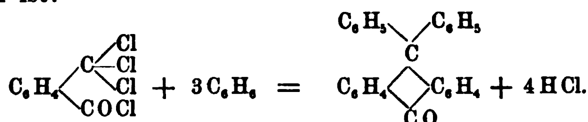
Heinrich Klinger und Carl Lonnes. Zur Kenntnifs des Benzhydroläthers und der Benzpinacoline[1]). — Der von Linnemann erhaltene Benzhydroläther besitzt nach der Analyse eher die Formel $C_{26}H_{22}O$, als $C_{26}H_{20}O$, wie Zincke annimmt, indem er ihn für identisch mit einem von ihm beim Schmelzen von Pinacon erhaltenen Körper hält. Jedenfalls läfst er sich nicht, wie dieser, in β-Benzpinacolin überführen. Die Molekularformel von α-Benzpinacolin ist $C_{26}H_{20}O$ nach Dampfdichte und Gefrierpunktsbestimmung; es liefert mit Amylalkohol und Natrium nicht, wie Delacre annimmt, einen Körper $C_{52}H_{42}O$ vom Schmelzp. 208°, sondern das Tetraphenyläthan, $C_{26}H_{22}$, vom Schmelzp. 210°. Das β-Benzpinacolin hat dieselbe Molekulargröfse und ist daher wahrscheinlich nur das unsymmetrische Isomere, dessen Reductionsproduct ein dem Tetraphenyläthylen sehr ähnlicher Kohlenwasserstoff, aber nicht dieser selbst ist. *Ldt.*

A. N. Seal. Einwirkung von Amiden auf Benzoin[2]). — Die Einwirkung von Amiden mit Alkohol im Rohre verläuft nicht in einfacher Weise, sondern es tritt Spaltung des Amids ein und das Ammoniak wirkt auf Benzoin unter Bildung von *Tetraphenylazin*, $C_4N_2(C_6H_5)_4$. Ebenso verläuft die Reaction bei Abwesenheit

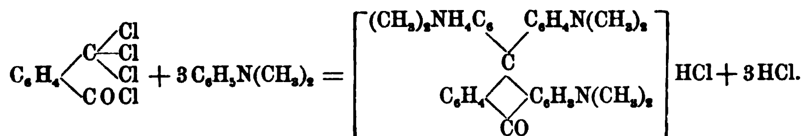
[1]) Ber. 29, 2158—2160. — [2]) Chem. Centr. 67, I, 701—702; Amer. Chem. J. 18, 101—119.

von Alkohol. Neben dem Azin wurden noch Benzoinam, Benzoinidam und Lophin beobachtet. Die Amidspaltung verläuft am schnellsten beim Malonamid, am schwersten beim Benzamid. Bemerkenswerth ist, dafs Salicylamid viel leichter als Benzamid spaltet. Eine Halogenisirung des Azins gelang nicht, wohl aber liefs sich das schon bekannte Tetranitroderivat in *Tetraamidophenylazin*, $(C_4N_2)(C_6H_4NH_2)_4$, amorphes braungelbes Pulver, das sich über 260° zersetzt, überführen. Das Chlorid, $C_4N_2(C_6H_4NH_2HCl)_4 + 5H_2O$, schmilzt bei 140°. Das Chloroplatinat bindet 11 Mol. H_2O und ist eine rothbraune Masse. Tetraphenylazin krystallisirt in triklinen Prismen, $\breve{a}:\bar{b}:\acute{c} = 0,941:1:0,5611$. Optische Axenebene parallel zu $\acute{c}$. Die Einwirkung von Harnstoff und Thioharnstoff auf Benzoin bestätigte die Ergebnisse von Anschütz und Gattermann. *Mr.*

A. Haller und Guyot[1]) wiesen nach, dafs die Bildung von Diphenylanthron selbst aus dem gereinigten Phtalylchlorid und Benzol bei Gegenwart von Aluminiumchlorid auf das Vorhandensein von einer Spur des Tetrachlorids der Phtalsäure zurückzuführen ist:



Es lag nahe, auch die Bildung des Phtalgrüns von O. Fischer, der auf $C_6H_4(COCl)_2$ Dimethylanilin und Chlorzink einwirken läfst, hierauf zurückzuführen; die sehr dafür sprechende, schlechte Ausbeute erlaubte jedoch nicht, das Product von Fischer mit dem aus reinem Phtalyltetrachlorid vom Schmelzp. 88° in Schwefelkohlenstofflösung durch Einwirkung von Dimethylanilin und Chloraluminium erhaltenen grünen Farbstoff zu vergleichen. Der Farbstoff scheidet sich als Chlorid, kleine Nadeln mit kupferigem Reflex, beim Aufnehmen des Reactionsproductes mit Wasser aus. Das schwerlösliche Nitrat bildet goldgelbe Blättchen. Die Bildungsgleichung des Farbstoffes läfst sich wie folgt ausdrücken:



[1]) Bull. soc. chim. 15,. 988—989..

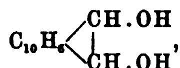
Der Körper erscheint demnach als ein Hydrochlorid des *Hexamethyltriamidodiphenylanthrins* oder als ein in Orthostellung durch $COC_6H_4N(CH_3)_2$ substituirtes Malachitgrün. *Mr.*

St. von Kostanecki und J. Tambor. Ueber α-Cumarylphenylketon [1]). — Verfasser versuchten, in dem 2-Oxybenzalacetophenon den Zimmtsäurerest in den Rest der Benzoylessigsäure überzuführen, wie es Baeyer mit der Zimmtsäure selbst durchgeführt, um das 2-Oxybenzoylacetophenon zu erhalten, welches dann durch Wasserabspaltung in das Flavon übergehen konnte. Die bei dem Versuche erhaltene Substanz hatte die Zusammensetzung des Flavons, aber andere Constitution. Bei der Einwirkung von starker Kalilauge auf eine warme, alkoholische Lösung des 2-Oxybenzalacetophenondibromids entsteht ein bromfreier Körper, der auf Wasserzusatz ausfällt. Er destillirt unzersetzt bei 360° und schmilzt bei 91°. Krystallisirt aus Alkohol in schwach gelblichen, rhombischen Säulen; von concentrirter Schwefelsäure ohne Fluorescenz gelöst. Empirische Zusammensetzung: $C_{15}H_{10}O_2$ (analysirt). In wässerigen Alkalien unlöslich, spaltet er sich beim Schmelzen mit Aetzkali in Benzoësäure und Cumaron (analysirt). Letzteres ist identisch mit Steinkohlentheercumaron. Aus der Spaltung ergiebt sich, dafs der Körper ein α-Cumarylphenylketon ist: $C_6H_4<{}^{O}_{CH}\geqslant C.COC_6H_5$. Analog wurde das α-Cumaryl-p-tolylketon erhalten. Durch Condensation von Salicylaldehyd mit Methyl-p-tolylketon entsteht (neben einem in Alkali unlöslichen Körper) das o-Oxybenzalmethyl-p-tolylketon, $C_6H_4<^{(2)\,OH}_{(1)\,CH=CH-CO-(1)\,C_6H_4\,CH_3}$ (analysirt). Gelbe Blättchen; Schmelzp. 152°. In Alkali und Schwefelsäure orange löslich. Acetylverbindung: Blättchen vom Schmelzp. 112° (analysirt). Dibromid der Acetylverbindung: rhombische Tafeln; Schmelzp. 136 bis 137° (analysirt). Aus letzterer durch alkoholisches Kali das α-Cumaryl-p-tolylketon: $C_6H_4<{}^{O}_{CH}\geqslant C-CO.C_6H_4.CH_3$ (analysirt). Aus Alkohol breite Spiefse vom Schmelzp. 96°. Mit Kali geschmolzen tritt Spaltung in Cumaron und p-Toluylsäure ein. *Stl.*

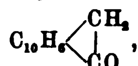
C. Graebe und J. Jequier. Ueber Acenaphtenon [2]). — Ewan und Cohen [3]) hatten bei den Versuchen das Acenaphtenglycol,

---

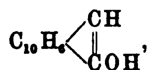
[1]) Ber. 29, 237. — [2]) Ann. Chem. 290, 195. — [3]) Chem. Soc. J. 56, 580.



zu methyliren, statt des Methyläthers das Keton,

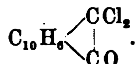


erhalten. Graebe und Gfeller[1]) erhielten es durch Reduction des Acenaphtenchinons. Verfasser suchten festzustellen, ob das Keton der obigen Formel entspricht und nicht etwa als Oxyacenaphtylen,

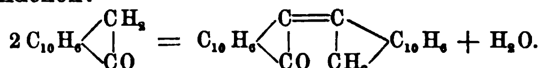


oder als ein Aether, $C_{10}H_6<{CH \atop CH}>O$, aufzufassen sei. Die Versuche bestätigten das Keton. Verfasser haben ferner dasselbe Keton auch aus dem Acenaphtenchinon dargestellt, indem sie ein Atom Sauerstoff durch zwei Atome Chlor ersetzten und dann das Chlor durch Wasserstoff austauschten. Das Acenaphtenon entsteht aus dem Acenaphtenglycol durch Wasserabspaltung, was leicht geschieht, wenn dasselbe wenige Augenblicke mit concentrirter Salzsäure kocht. Unterwirft man das Reactionsproduct der Destillation mit Wasserdampf, so geht es in Acenaphtenon über. Besser ist die Darstellung aus Acenaphtenchinon, entweder durch directe Reduction oder durch Ueberführung in das Chlorid. *Directe Reduction:* 1 Thl. Acenaphtenchinon wird mit 3 bis 5 Thln. Eisessig zum beginnenden Sieden erhitzt und unter Vermeidung einer heftigen Reaction $1^1/_2$ bis $1^1/_3$ Thle. Zinkstaub in kleinen Portionen eingetragen. Fällen mit Wasser und Destillation der harzigen Masse mit Wasserdampf. Ausbeute 35 bis 37 Proc. *Darstellung aus dem Chlorid:* Acenaphtenchinon wurde mit 1 Mol. PCl_5 und der vierfachen Menge Toluol am Rückflufskühler erhitzt. Ist die Reaction beendet, wird heifs filtrirt. Beim Erkalten krystallisirt ein Theil des Chlorids aus; eine weitere Menge wird aus dem Filtrat durch Ligroin gefällt. Um unverändertes Acenaphtenchinon zu entfernen, wird das Chlorid mit einer wässerigen Lösung von Natriumbisulfit erwärmt und dann aus Benzol umkrystallisirt. Farblose Krystalle, Schmelzp. 146,5°. Leicht in Benzol und Chloroform, wenig in Alkohol löslich. Mit siedendem Wasser keine Veränderung; mit Wasser auf 150° erhitzt, wird Acenaphtenchinon regenerirt (Analyse). Entspricht der Formel

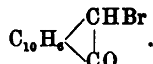
[1]) Ann. Chem. 276, 12.



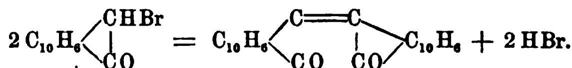
Das Chlorid wird reducirt, wie beim Acenaphtenchinon beschrieben. Ausbeute bis 45 Proc. Das Acenaphtenon schmilzt bei 121° (corr.), ist mit Wasserdampf flüchtig und hierbei in farblosen Nadeln erhalten. Leicht in Alkohol, Benzol und Chloroform löslich, wenig in Ligroin. Kochen mit wässeriger Natronlauge führt es in Naphtalsäure über. Alkoholisches Kali oder Chloracetyl bewirken Condensation zweier Moleküle unter Wasseraustritt und es entsteht Biacenaphtylidenon:



Dasselbe entsteht auch durch Natriumamalgam und Alkohol. Zinkstaub und Eisessig wirken nicht ein. Mit Pikrinsäure entsteht in alkoholischer Lösung ein Pikrat. Schmelzp. 113°. Wenig löslich in kaltem, leichter in heifsem Alkohol (analysirt). — *Phenylhydrazon.* Aus gleichen Molekülen Phenylhydrazin und Acenaphtenon in alkoholischer Lösung. Beim Erkalten auskrystallisirend. Bräunliche Krystalle vom Schmelzp. 90°. Leicht löslich in Benzol, Chloroform und Aether, wenig in kaltem Alkohol (analysirt). — *Bromacenaphtenon*,



Aus Brom (Br_2) und Acenaphtenon (1 Mol.), beide in Schwefelkohlenstofflösung. Umkrystallisiren aus Ligroin oder alkoholfreiem Aether. Alkohol wirkt beim Erwärmen theilweise zersetzend. Schmelzp. 112° (Analyse). Verdünnte Natronlauge wirkt beim Erwärmen bromentziehend und zugleich condensirend zu Biacenaphtylidendion. Schmelzp. 295°. Giebt mit Schwefelsäure grüne Lösung, die durch Salpetersäure roth wird.



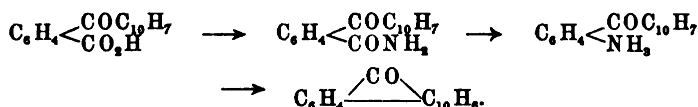
Hieraus geht bestimmt hervor, dafs das Brom in das Methylen eingetreten ist. — *Biacenaphtylidenon.* Darstellung oben angegeben. Der Name wurde von einem unbekannten Kohlenwasserstoff, dem Biacenaphtyliden,



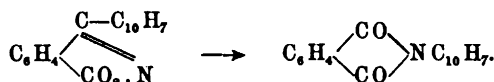
abgeleitet. Läfst sich aus Chloroform oder Benzol krystallisiren. Ist in Alkohol fast unlöslich. Gelbe Nadeln, Schmelzp. 262°

(Analyse und Molekularbestimmung). Addirt in Chloroformlösung zunächst zwei Atome Brom und ersetzt dann H durch Brom. Der erhaltene Körper $C_{24}H_{13}BrO, Br_2$ schmilzt bei 280° unter Zersetzung (analysirt). Mit überschüssigem Phenylhydrazin $^1/_2$ bis eine Stunde auf 130° erhitzt, ergiebt er ein braunes Pulver eines stickstoffhaltigen Körpers (N-Bestimmung). Condensation des Acenaphtenons mit Benzaldehyd geschieht durch Behandlung einer alkoholischen Lösung gleicher Moleküle mit etwas Natronlauge. Verläuft fast quantitativ. Aus heifsem, verdünntem Alkohol gelbe Blättchen. Schmelzp. 107° (analysirt). Leicht löslich in concentrirtem Alkohol, Benzol, Aether; wenig in verdünntem Alkohol. Bildet ein bei 48° schmelzendes Oxim (Analyse). Hierdurch wird obige Formel bestätigt. *Stl.*

C. Graebe. Ueber Synthese des Chrysoketons (Naphtofluorenon) und Constitution des Chrysens [1]). — Verfasser führte in Gemeinschaft mit Schestakow die Naphtoylbenzoësäure in das *Chrysoketon* über gemäfs den Umwandlungen:



Für die *Constitution* der *Naphtoylbenzoësäure* gab die Reaction mit Hydroxylamin und die Umlagerung des Oxims in α-Naphtylphtalimid analog der Umwandlung der o-Benzoylbenzoësäure in Phtalanil [2]) Aufschlufs. Das *Oxim* bildet farblose Nadeln vom Schmelzp. 175 bis 176° und lagert sich beim Erhitzen bis zur Sublimation um:

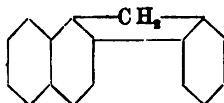


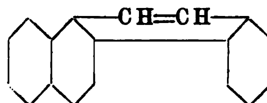
Das Imid schmilzt bei 181° und giebt mit Alkalien Naphtylphtalaminsäure. Erhitzen mit HCl auf 130° spaltet das Oxim vollständig in Phtalsäure und Naphtylamin. Das aus der so als α-Derivat charakterisirten Naphtoylbenzoësäure dargestellte *Amin*, hellgelbe Nadeln, Schmelzp. 140,5°, wird durch Azotiren in alkoholischer Lösung mit HCl und Natriumnitrit in das alkaliunlösliche Chrysoketon übergeführt, das aus Alkohol in langen, rothen Nadeln vom Schmelzp. 130° krystallisirt. Sein Oxim und sein Reductionsproduct sind mit denen des aus Chrysen gewonnenen

---

1) Ber. 29, 826—828. — 2) Ber. 26, 1261.

Ketons identisch. Aus diesen Versuchen ergeben sich die Constitutionsformeln:





Naphtofluoren = Chrysofluoren. Chrysen. *Mr.*

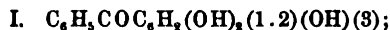
Graebe und Ullmann. Darstellung von o-Oxybenzophenon [1]. — Beim Kochen der Diazoverbindung des o-Aminobenzophenons wird neben viel Fluorenon nur wenig o-Oxybenzophenon erhalten [2]. Leicht und direct wird letzterer Körper aus Methylsalicylsäurechlorid, Benzol und Aluminiumchlorid erhalten. Abscheidung der wohl zunächst gebildeten Methylverbindung findet hierbei nicht statt. Die dazu nöthige Methylsalicylsäure wurde durch Erhitzen von methylschwefelsaurem Natron mit Natriumgaultheriaöl gewonnen. o-Oxybenzophenon identisch mit dem von Heiber [3] aus Benzotrichlorid und Phenol dargestellten. *Stl.*

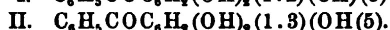
Paul Cohn. Ueber o-Benzoylphenol [4]. — Phenylindoxazen liefert beim Erhitzen mit rauchender Jodwasserstoffsäure und rothem Phosphor im Rohr auf 140 bis 160° o-Benzoylphenol. Die anfängliche Braunfärbung durch Jodausscheidung verschwindet gegen Ende der Reaction vollständig. Wahrscheinlich wird zuerst der Indoxazenring gespalten und dann erfolgt mit Wasser eine Umsetzung nach Analogie der Amidine: $C_6H_4OH.C(C_6H_5):NH + H_2O = NH_3 + C_6H_4OH.CO.C_6H_5$. Nach dem Ausäthern wird das Product mit Natriumalkoholat aufgekocht. Beim Erkalten krystallisirt die gelbe Natriumverbindung mit 1 Mol. Krystallalkohol aus. Durch Zersetzung mit Salzsäure erhält man das Phenol $C_6H_4<^{CO.C_6H_5}_{OH}$ aus Alkohol oder Aether in Blättchen vom Schmelzp. 36° und dem Siedep. 250° bei 560 mm. Das Phenol löst sich in Alkalien mit gelber Farbe; von verdünnter Salpetersäure wird es heftig in der Wärme angegriffen, mit concentrirter Salpeter-Schwefelsäure liefert es explosive Nitrokörper, die Kalischmelze bildet Salicylsäure. Durch Zusatz von Brom in Chloroform zu der alkoholischen Lösung entsteht ein Dibromderivat vom Schmelzp. 126°, kleine Nadeln aus Alkohol. Der Methyl- und ebenso der Benzoyläther wurden als nicht festwerdende Oele erhalten. Das Phenylhydrazon bildet sich leicht

[1] Chemikerzeit. 20, 308; Arch. ph. nat. [4] 1896, S. 582; Ber. 29, 824. — [2] Ann. Chem. 291, 14. — [3] Ber. 24, 3625. — [4] Monatsh. Chem. 17, 102—109.

beim Erhitzen auf 150° oder in alkoholischer Lösung bei 100°. Sehr deutliche Reaction, die auch zur Erkennung geringer Mengen des Ketophenols dienen kann. Aus Aether oder Alkohol erhält man es in schönen Prismen vom Schmelzp. 155°. Das Oxim schmilzt bei 133 bis 134°. *Ldt.*

Pietro Bartolotti. Derivate des Benzophenons [1]). — *Benzoylguajacol*, $C_6H_4(OCH_3)(O.C_7H_5O)$, entsteht leicht, wenn man Guajacol in verdünnter Natronlauge löst und in diese Lösung Benzoylchlorid einträgt; bildet weifse Krystalle; Schmelzp. 52 bis 53°. Wird dieses mit Benzoylchlorid und Chlorzink eine Stunde lang im Wasserbade erhitzt, so entsteht unter HCl-Entwickelung *Benzoylbenzoguajacol*, $C_6H_5COC_6H_3(OCH_3)(OC_7H_5O)$, welches man durch Waschen mit Wasser und Sodalösung reinigt, aus Alkohol umkrystallisirt und schliefslich durch Auflösen in Essigester und Fällen mit Petroläther rein erhält. Es bildet glänzende, farblose Krystalle, Schmelzp. 95,5 bis 96,5°, wird durch Natronlauge verseift und liefert in sehr guter Ausbeute *Benzoguajacol*, $C_6H_5COC_6H_3(OCH_3)OH$, welches aus Alkohollösung in schönen, grofsen, blafsgelben Krystallen, Schmelzp 131 bis 132°, erhalten wird. Es ähnelt dem Cotoin. Seine verdünnt alkoholische Lösung giebt mit Eisenchlorid eine gelbe Färbung. Ein *Dimethylbenzopyrogallol*, $C_6H_5COC_6H_2(OCH_3)_2OH$, entsteht neben einem Isomeren, wahrscheinlich *Benzoyldimethylpyrogallol*, bei Einwirkung von Benzoylchlorid und Chlorzink auf Trimethylpyrogallol. Ersteres bildet, aus Essigester krystallisirt, gelbe Prismen, Schmelzp. 130 bis 131°, löst sich in Alkali und giebt in verdünnt alkoholischer Lösung mit Eisenchlorid eine rothbraune Färbung. Das Isomere krystallisirt aus Essigester in langen Prismen, Schmelzp. 116 bis 117°, ist unlöslich in Alkali. Den Unterschied des Dimethylbenzopyrogallols (I.) vom Hydrocotoin (II.), drückt Verfasser durch folgende Formeln aus:


I. $C_6H_5COC_6H_2(OH)_2(1.2)(OH)(3)$;


II. $C_6H_5COC_6H_2(OH)_2(1.3)(OH(5)$. *Stl.*

H. Bablich und St. von Kostanecki. Ueber Oxybenzalacetophenon [2]). — Oxybenzalacetophenone entstehen durch Condensation der Oxybenzaldehyde mit Acetophenon in Gegenwart *starker* Natronlauge. Aus Salicylaldehyd 2-Oxybenzalacetophenon als Hauptproduct, nebenher Oxybenzaldiacetophenon. Trennung beider leicht, da nur Natriumsalz des 2-Oxybenzalacetophenons in Wasser löslich. 2-Oxybenzalacetophenon aus Alkohol gelbe

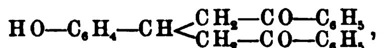
[1]) Gazz. chim. ital. **26**, II, 433—441. — [2]) Ber. **29**, 233.

Blättchen; Schmelzp. 153 bis 155° unter Zersetzung (analysirt). Löslich in Benzol, Chloroform, Schwefelkohlenstoff. Natronsalz orange gefärbte Nadeln. Mit concentrirter Schwefelsäure rothgelbe Färbung. Acetylverbindung aus Alkohol Blättchen; Schmelzp. 68 bis 69° (analysirt). Addirt 2-Brom; Dibromid aus Alkohol weifse, bei 134 bis 135° schmelzende Prismen (analysirt). 3-Oxybenzalacetophenon aus m-Oxybenzaldehyd und Acetophenon. Aus Alkohol weifse Blättchen; Schmelzp. 159 bis 160° (analysirt). Alkalisalz gelblich. Concentrirte Schwefelsäure löst mit gelber Farbe. Acetylverbindung aus Alkohol weifse, bei 102 bis 103° schmelzende Blättchen (analysirt). Dibromid weifse Nadeln; Schmelzp. 170 bis 171° (analysirt). Rückbildung der Acetverbindung aus dem Dibromid durch Kochen mit Kupferpulver. 4-Oxybenzalacetophenon aus p-Oxybenzaldehyd. Aus Benzol schwach gelb gefärbte Schüppchen, die bei 182 bis 183,5° schmelzen (analysirt). Alkalische Lösung tief gelb. Mit concentrirter Schwefelsäure orangefarben. Acetylverbindung aus Alkohol weifse Nadeln; Schmelzp. 129 bis 131° (analysirt). Dibromid aus Alkohol Blättchen, Schmelzp. 148° (analysirt). Das addirte Brom kann durch Kochen der alkoholischen Lösung mit Kupferpulver unter Rückbildung der Acetylverbindungen wieder entzogen werden. Aus p-Oxybenzaldehyd und Acetophenon erhält man das 4-Oxybenzalacetophenon. Dasselbe bildet, aus Benzol umkrystallisirt, schwach gelb gefärbte Schüppchen, die bei 182 bis 183,5° schmelzen (analysirt). Die alkalische Lösung ist tief gelb gefärbt. Mit concentrirter Schwefelsäure orangefarbene Lösung. Die Acetylverbindung bildet, aus Alkohol umkrystallisirt, weifse Nadeln, die bei 129 bis 131° schmelzen, das Dibromid, aus Alkohol krystallisirt, Blättchen vom Schmelzp. 148°. *Stl.*

A. Cornelson und St. von Kostanecki. Zur Einwirkung der Aldehyde auf Ketone [1]). — Aldehyde und Ketone condensiren sich bei Gegenwart sehr verdünnter Natronlauge aufserordentlich leicht zu ungesättigten Ketonen. Der Verlauf der Reaction ist, wie Verfasser fanden, ganz von der Concentration der Natronlauge abhängig. Bei der Condensation von Salicylaldehyd mit Aceton [2]) oder Acetophenon [3]) ist eine concentrirtere Lauge nöthig als allgemein üblich. Neben dem 2-Oxybenzalacetophenon entsteht zunehmend mit wachsender Concentration der Lauge ein zweiter Körper, der, wie es seine glatte Spaltung in Salicylaldehyd und Acetophenon durch siedende Kalilauge bewies, ein Conden-

[1]) Ber. **29**, 240. — [2]) Ber. **24**, 3180. — [3]) Ber. **29**, 235.

sationsproduct der beiden letzteren sein mufste. Das 2-Oxybenzalacetophenon ist in verdünnter Natronlauge mit orangerother Farbe löslich, während der neue Körper, in weifsen Nadeln krystallisirend, in Alkali vollständig unlöslich ist. Dafs er trotzdem eine Hydroxylgruppe enthält, wurde durch die Bildung einer Acetylverbindung bewiesen. Der Körper entsteht in sehr guter Ausbeute aus 2 Mol. Acetophenon und 1 Mol. Salicylaldehyd bei Gegenwart von concentrirter Natronlauge, und ebenso aus 2-Oxybenzalacetophenon und Acetophenon bei Gegenwart von concentrirter Natronlauge. Nach den Untersuchungen über Anlagerungen an ungesättigte Verbindungen würde der Körper ein in die Classe der 1-5-Diketone gehörendes o-Oxybenzaldiacetophenon sein. Der Kohlenstoffgehalt ist gleich dem des Oxybenzalacetophenons und es kommt ihm die Formel $C_{23}H_{20}O_3$ zu, wie sich durch Untersuchungen seiner Derivate ergab. Es stellt diese Reaction also auch Synthesen der 1-5-Diketone in Aussicht, wozu bisher nur solche Ketone verwerthet wurden, die „saure Methylenwasserstoffatome“ enthielten. Das 2-Oxybenzaldiacetophenon,



$$HO-C_6H_4-CH<\begin{matrix}CH_2-CO-C_6H_5\\CH_2-CO-C_6H_5\end{matrix},$$

krystallisirt aus Alkohol oder Benzol in dünnen, weifsen Säulen; Schmelzp. 131° (analysirt). Mit concentrirter Kalilauge gekocht, spaltet es sich in seine Componenten. Acetverbindung aus verdünntem Alkohol in weifsen Prismen; Schmelzp. 83 bis 84° (analysirt). Bei der Darstellung des 2-Oxybenzalmethyl-p-tolylketons [1]) wurde das 2-Oxybenzaldimethyl-p-tolylketon, aus Alkohol in weifsen Nadeln krystallisirend, erhalten; Schmelzp. 131 bis 132° (analysirt). Acetverbindung weifse Prismen; Schmelzp. 95° (analysirt). Ebenso entsteht das 5-Brom-2-oxybenzaldiacetophenon als Nebenproduct bei der Darstellung des entsprechenden Ketons. Aus Alkohol weifse Nadeln; Schmelzp. 158 bis 159° (analysirt). Acetverbindung aus verdünntem Alkohol weifse, dicke Säulen; Schmelzp. 107° (analysirt). *Stl.*

St. von Kostanecki und E. Oppelt. Ueber einige Derivate des 2-Oxybenzalacetophenons [2]). — Der Aethyläther des 2-Oxybenzalacetophenons konnte weder durch Alkylirung des Ketons noch durch Condensation des Aethylsalicylaldehyds mit Acetophenon rein erhalten werden. Auf letzterem Wege erhaltenes Product konnte durch Brom in das Brom-2-äthoxybenzalaceto-

---

[1]) Ber. 29, 239. — [2]) Daselbst, S. 244.

phenondibromid, $C_6H_3Br<^{OC_2H_5}_{CHBr-CHBrCOC_6H_5}$ (analysirt), übergeführt und aus diesem durch Kochen mit Kupferpulver, unter Abspaltung des addirten Broms, ein gut krystallisirendes Brom-2-äthoxybenzalacetophenon erhalten werden. Dieses letztere entsteht auch durch Paarung des Bromsalicylaldehydäthers, ($COH : OC_2H_5 : Br = 1:2:5$), mit Acetophenon. Aus Bromsalicylaldehyd, ($COH:OH:Br = 1:2:5$), erhielten Verfasser mit Acetophenon und concentrirter Natronlauge beim Verdünnen mit Wasser ausfallendes 5-Brom-2-Oxybenzaldiacetophenon und erst auf Säurezusatz sich ausscheidendes 5-Brom-2-oxybenzalacetophenon. Letzteres krystallisirt aus Alkohol in schwach gelblichen Blättchen; Schmelzp. 168° (unter Zersetzung). In Natronlauge und Schwefelsäure mit rothgelber Farbe löslich. Natriumsalz in Wasser leicht löslich; bei überschüssiger Natronlauge in rothen Nädelchen krystallisirend. Acetylverbindung aus Alkohol in seidenglänzenden Nadeln; Schmelzp. 133,5 bis 135° (analysirt). 5-Bromacetyl-2-oxybenzalacetophenondibromid, durch Einwirkung von Brom auf eine Schwefelkohlenstofflösung der Acetverbindung erhalten, krystallisirt aus Benzol-Alkohol in perlmutterglänzenden Blättchen vom Schmelzp. 158 bis 160° (analysirt). 5-Brom-2-äthoxybenzalacetophenon, $C_2H_5O-C_6H_3Br-CH=CH-COC_6H_5$, kann auf drei Arten erhalten werden: 1. Aus 5-Brom-2-oxybenzalacetophenon durch Kochen mit Aethyljodid und Kalilauge. 2. Aus seinem Dibromid durch Entbromen mit Kupferpulver. 3. (Darstellung) aus Bromsalicylaldehydäther und Acetophenon mittelst Natronlauge. Krystallisirt aus Alkohol in langen Nadeln; Schmelzp. 98 bis 100° (analysirt). In concentrirter Schwefelsäure dunkelroth löslich. Die Identität aller drei Präparate wurde durch Ueberführung in das 5-Brom-2-äthoxybenzalacetophenondibromid festgestellt. Blättchen (aus Benzol-Alkohol); Schmelzp. 165°. 2-Brom-α-cumarylphenylketon entsteht aus 5-Bromacetyl-2-oxybenzolacetophenondibromid mit alkoholischem Kali. Aus Alkohol in voluminösen, rosettenförmig gruppirten Nadeln krystallisirend; Schmelzp. 136 bis 138°. In concentrirter Schwefelsäure gelb löslich (analysirt). Formel: $C_6H_3Br<^{O}_{CH}>C.CO.C_6H_5$. Derselbe Körper entsteht auch bei Einwirkung von Brom auf das 2-Oxybenzalacetophenon. *Stl.*

St. v. Kostanecki und J. Tambor. Ueber die Einwirkung von Alkalien auf Benzalacetophenon und Benzaldiacetophenon [1]).

[1]) Ber. 29, 1495.

— Zwei isomere Dibenzaltriacetophenone (Schmelzpunkt 256 und 198°) wurden von Kostanecki und Rossbach[1]) durch directe Paarung von Benzaldehyd mit Acetophenon gewonnen. Um zu beweisen, dafs die beiden Körper durch Addition entstehen, wurden sie durch Paarung von 3 Mol. Benzalacetophenon und 1 Mol. Acetophenon, resp. 1 Mol. Benzalacetophenon mit 1 Mol. Benzaldiacetophenon dargestellt. Das eine Isomere (Schmelzp. 256°) wurde durch Lösen der der Gleichung $2\,C_6H_5 . CH : CH . CO . C_6H_5 + CH_3 . CO . C_6H_5$ entsprechenden Mengen Benzalacetophenon und Acetophenon in Alkohol, Versetzen mit 15 g 40 proc. NaOH und längeres Erhitzen zum Sieden dargestellt. Scheidet sich beim Erkalten sofort rein aus. Das zweite Isomere (Schmelzp. 198°) erhält man durch längeres Erhitzen des gleichen Gemisches auf nur 40 bis 50°. Geringere Mengen des letzteren bilden sich auch beim einfachen Stehenlassen bei gewöhnlicher Temperatur. Verfasser fanden ferner, dafs beide Isomere sich auch aus Benzalacetophenon durch alkoholische Natronlauge ohne Acetophenonzusatz bilden und zwar wieder in der Siedehitze der bei 256°, bei 40 bis 50° der bei 198° schmelzende Körper. Ausbeute aber geringer als bei Zusatz von Acetophenon. Die Bildung der Dibenzaltriacetophenone kann durch die folgenden Gleichungen

$$C_6H_5.CH:CH.CO.C_6H_5 + CH_3.CO.C_6H_5 = C_6H_5.CH(CH_2.CO.C_6H_5)_2$$
$$C_6H_5.CH(CH_2.CO.C_6H_5)_2 + C_6H_5.CH:CH.CO.C_6H_5 = C_{38}H_{32}O_3$$

ausgedrückt werden, wobei zunächst Benzaldiacetophenon sich bildet, das mit weiterem Benzalacetophenon zu Dibenzaltriacetophenon sich addirt. Aber es kann auch so vor sich gehen, dafs 3 Mol. Benzalacetophenon mit Wasser 1 Mol. Dibenzaltriacetophenon und 1 Mol. Benzaldehyd bilden, und letzteres dann mit dem zugesetzten Acetophenon sich zu Benzalacetophenon paart, das dann wieder in Dibenzaltriacetophenon übergeführt wird. Durch Combination von 1 Mol. Benzalacetophenon mit 1 Mol. Benzaldiacetophenon unter dem Einflusse starker Natronlauge, gemäfs der Gleichung $C_6H_5.CH:CH.CO.C_6H_5 + C_6H_5.CH(CH_2.CO.C_6H_5)_2 = C_{38}H_{32}O_3$, bewiesen sie, dafs Dibenzaltriacetophenon als ein Additionsproduct zu betrachten ist. Die Paarung geht bei mehrstündigem Stehen bei 40 bis 50° glatt vor sich und zwar bildet sich der bei 198° schmelzende Körper. In der Siedehitze läfst sich die Addition nicht direct beweisen, da Benzaldiacetophenon beim Kochen mit alkoholischer Lauge Acetophenon abspaltet und das bei 256° schmelzende Dibenzaltriacetophenon

[1]) Ber. 29, 1488.

liefert. Aus den Versuchen ergiebt sich, dafs sowohl ungesättigte Ketone als auch 1,5-Diketone, die Methylen- neben Carbonylgruppen enthalten, durch Alkali in gegen Alkali beständige (1,4′,7) Triketone übergehen. Zur Prüfung auf Reinheit der 1,5-Diketone eignet sich vorzüglich concentrirte Schwefelsäure, die ungesättigte Ketone mit orangegelber Farbe, 1,5-Diketone farblos oder schwach gelblich mit blaugrüner Fluorescenz und 1,4′,7-Triketone mit rother Farbe löst. *Stl.*

L. Kesselkaul und St. von Kostanecki. Zur Einwirkung des Benzaldehyds auf Chloracetopyrogallol [1]). — Während Kostanecki und Tambor [2]) aus dem Acetyl-2-oxybenzalacetophenondibromid kein Flavon, sondern α-Cumarylphenylketon erhielten, glaubten Friedländer und Rüdt [3]) durch Paarung von Benzaldehyd mit Chloracetopyrogallol ein 3-4-Dioxyflavon erhalten zu haben. Hierbei wäre also kein 5-Ring, sondern ein sechsgliedriger (γ-Pyron-) Ring entstanden. Um die Frage zu entscheiden, ob aus o-hydroxylirten Verbindungen, die am zweiten Kohlenstoffatome der Seitenkette Halogene enthalten, fünf- oder sechsgliedrige Ringe entstehen, untersuchten Verfasser das isomere 2-Oxybenzalacetophenondibromid. Sie condensirten o-hydroxylirtes Acetophenon — das Resacetophenon — bei Gegenwart verdünnter Natronlauge mit Benzaldehyd, welche Reaction allerdings nur bei Verwendung von Resacetophenondiäthyläther zu dem entsprechenden ungesättigten Keton führte. 2′-4′-Diäthoxybenzalacetophenon aus Alkohol gelbliche Spiefse, bei 92 bis 93° schmelzend, mit concentrirter Schwefelsäure orange; Lösung gelb (analysirt). Nach Friedländer und Rüdt soll aus Anhydroglycogallol und Benzaldehyd mittelst concentrirter Salzsäure als Condensationsmittel Dioxyflavon entstehen, wobei sie eine intermediäre Spaltung des Anhydrids unter Wasseraufnahme und Bildung von Trioxyacetophenonalkohol annehmen. Verfasser dagegen nehmen an, dafs bei dieser Reaction intermediär Chloracetopyrogallol entsteht, das nach Nencki's Untersuchungen leicht in Anhydroglycogallol übergeht, das nun sich mit Aldehyd verbindet. Sie fassen daher das Benzaldehydderivat Friedländer's als ein Oxindogenid auf und geben ihm die Formel $C_6H_2(OH)_2{<}{}^{O}_{CO}{>}C:CHC_6H_5$. Zur besseren Widerlegung wiederholten Verfasser die Versuche von Friedländer und Rüdt. Benzalanhydroglycogallol, $C_{15}H_{10}O_4$, goldgelbe, bei 221° schmelzende Blättchen (analysirt). Da der Körper

[1]) Ber. 29, 1886. — [2]) Daselbst, S. 878. — [3]) Daselbst, S. 237.

Thonerdebeize orange färbt, ferner sich in concentrirter Schwefelsäure mit orangerother Farbe löst, sehen sie ihn nicht als Oxyflavon an, da sämmtliche bekannten Oxyflavone und Oxyxanthone rein gelb sind. Identität mit dem Friedländer und Rüdt'schen Körper durch Acetylverbindung bewiesen. Diacetylbenzalanhydroglycogallol farblose Nadeln, bei 201° schmelzend (Friedländer und Rüdt 198 bis 199°) (analysirt). Bei der Aethylirung des Benzalanhydroglycogallols erhielten Verfasser den in *gelben* Nadeln bei 115° schmelzenden Benzalanhydroglycogalloldiäthyläther (analysirt), der mit concentrirter Schwefelsäure sich orange färbt, während zum Unterschiede alle bis jetzt bekannten, neutralen Alkyläther der Oxyxanthone und Oxyflavone vollständig weifs sind. Die Constitution des Benzalanhydroglycogallols wurde durch directe Condensation von Anhydroglycogallol mit Benzaldehyd bei Gegenwart von verdünnter Kalilauge bewiesen. Verfasser weisen darauf hin, dafs die Oxyindogenide vielleicht als Chromogen des Indigos angesehen werden können. *Stl.*

P. Friedländer und H. Rüdt[1]). Ueber Flavonderivate. II. — Ueber die Darstellung von Flavonderivaten und über die Entstehung einer Verbindung bei Einwirkung von Benzaldehyd auf Chloracetopyrogallol, $C_6H_2(OH)_3COCH_2Cl$, in Gegenwart von Alkali oder aus Anhydroglycopyrogallol durch Säuren oder Alkalien berichtet Verfasser[2]). Bezüglich der Constitution dieser Verbindung nimmt Verfasser zwei Formeln an, von denen aber das Schema eines Dioxyflavons bevorzugt wird, weil die Eigenschaften hinreichend mit denen des isomeren Dioxyflavons, des Chrysins, des Farbstoffes der Pappelknospen, übereinstimmen. Die folgenden zwei Beobachtungen sprechen ebenfalls zu Gunsten der Flavonformel: 1. *Bromresacetophenon*, $C_6H_3(OH)_2COCH_2Br$, spaltet erst bei längerer Einwirkung von Alkalien Bromwasserstoff ab unter Bildung eines indoxylartigen Körpers, aus dem mit Aldehyd dieselben Condensationsproducte entstehen, wie aus dem Bromid selbst; 2. das *Brompeonol*, $C_6H_3.4:(OCH_3).2.(OH).1.COCH_2Br$, zeigt eine derartige innere Halogenwasserstoffabspaltung nicht. Diese relativ schwer, bezw. gar nicht eintretende Halogenwasserstoffabspaltung dürfte dann wohl auch nicht bei gleichzeitiger Einwirkung von Alkali und Aldehyd anzunehmen sein, womit auch eine wesentliche Stütze für das zweite Schema, das einen indoxylähnlichen Körper erkennen läfst, wegfiele. Die Darstellung des *Bromresacetophenons* erfolgte durch Einwirkung von Brom in essig-

[1]) Ber. 29, 1751—1756. — [2]) Daselbst, S. 878.

saurer Lösung auf *Diacetylresacetophenon*, das durch Erhitzen von Resacetophenon im Rohre mit Essigsäureanhydrid auf 165° entsteht und farblose Nadeln, Schmelzp. 38°, bildet. Das Bromid geht durch längeres Kochen mit Sodalösung in das Anhydrid $C_6H_3(OH)<{}^{O}_{CO}>CH_2$ über; weiſse Nadeln, Schmelzp. 243°. Diese Substanz reagirt mit Benzaldehyd, Furfurol, Protocatechualdehyd. Das analog hergestellte *Acetylpeonol*, $C_6H_3.(OCH_3).OCOCH_3.COCH_3$, liefert bei der Bromirung zwei Derivate, von denen das leichter lösliche das Halogen in der Seitenkette enthält und bei 86 bis 87° schmilzt, während das andere im Kern das Halogen enthält und bei 161,5° schmilzt. Die Condensationsproducte mit Aldehyd sind, wie zu erwarten, in Alkali unlöslich, z. B. die bei 175° schmelzende Verbindung aus Piperonal,



$$CH_3O.C_6H_3\langle CO—CH=C—C_6H_3O_2CH_2.$$

Verfasser sucht die Frage zu entscheiden, ob Verbindungen existenzfähig resp. darstellbar seien, welche an Stelle der NH-Gruppe im Indigoblau Sauerstoff enthalten; die gemachten Erfahrungen lassen indeſs ein definitives Urtheil noch nicht zu. *Stl.*

P. Friedländer und R. Löwy[1]). Ueber Flavonderivate. III. — Zunächst widerlegt Verfasser die von St. v. Kostanecki und L. Kesselkaul[2]) geltend gemachten Einwendungen gegen die Flavonconstitution der aus Benzaldehyd und o-Oxyacetophenonchlorid entstehenden Verbindungen; dann folgt die Beschreibung einiger Flavonderivate. Für die Darstellung dieser Verbindungen wurden stets gleiche Moleküle Chlorgallacetophenon und Aldehyd in Wasser oder verdünntem Alkohol gelöst und mit etwas Kalilauge versetzt. Die Reaction verläuft in der Kälte und quantitativ. Durch Ansäuern der alkalischen Flüssigkeit fallen die Producte aus. Die Eigenschaften des aus Chlorgallacetophenon und Benzaldehyd entstehenden Dioxyflavons sind theils schon mitgetheilt[3]). Mit Salzsäure bildet die Verbindung ein Additionsproduct, rothe Nadeln. Von den Salzen mit Metalloxyden ist das Pb-, Ba-, Al- und Fe_2O_3-Salz erwähnt. Das *Dibenzoylderivat* bildet farblose Nadeln, Schmelzp. 192,5 bis 194°. Der *Mono-* und *Dimethyläther* bilden hellgelbe Nadeln; ersterer schmilzt bei 158°, letzterer bei 148 bis 149,5°. Drei isomere *Trioxyflavone* wurden dargestellt durch Condensation von Chlorgallacetophenon mit: 1. Salicylaldehyd, 2. m-Oxybenzaldehyd, 3. p-Oxybenzaldehyd. Die drei Producte

---

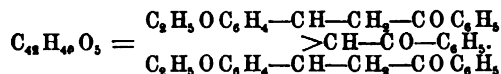
[1]) Ber. 29, 2430. — [2]) Vgl. diesen JB., S. 1434. — [3]) Ber. 29, 879.

bilden gelbe Krystalle; das erste schmilzt bei 214 bis 216°, das zweite bei 221 bis 223°, das dritte bei 220°. Die *Triacetylderivate* der drei Producte bilden weifse Nadeln; das erste schmilzt bei 160°, das zweite bei 166 bis 167°, das dritte bei 199 bis 201°. Das *Tribenzoylderivat* des zweiten Productes bildet ebenfalls weifse Nadeln und schmilzt bei 173°. Ferner wurde das Chlorgallacetophenon condensirt mit: 1. m-Nitrobenzaldehyd, 2. Dimethyl-p-amidobenzaldehyd, 3. Dichloraldehyd, 4. Piperonal, 5. Furfurol. Das erste Product krystallisirt in rothgelben Nadeln, Schmelzp. 219 bis 221°; sein Acetylderivat bildet weifse Nadeln, Schmelzp 218 bis 219°; das zweite krystallisirt in dunkelrothen Täfelchen, Schmelzp. 203°; sein Acetylderivat bildet hellrothe Nadeln, Schmelzp. 182°; das dritte krystallisirt in gelben Nadeln, Schmelzp. 210°; sein Acetylderivat ist farblos und schmilzt bei 189 bis 191°; das vierte krystallisirt in rothgelben Nadeln, Schmelzp. 221°; sein Acetylderivat bildet gelbe Nadeln, desgleichen sein Dibenzoylderivat vom Schmelzp. 178°; das fünfte krystallisirt in gelben Nadeln, Schmelzp. 224 bis 225°; sein Diacetylderivat bildet blafsgelbe Nadeln, Schmelzp. 201°. *Stl.*

St. v. Kostanecki und M. Schneider[1]). Ueber die Aether einiger ungesättigter Oxyketone. — *3-Aethoxybenzalacetophenon*, $C_2H_5O-C_6H_4-CH=CH-COC_6H_5$, sowohl durch Aethylirung des 3-Oxybenzalacetophenons als auch durch Paarung [nach Kostanecki und Rofsbach[2])]. Schwach gelbe Prismen aus Alkohol; Schmelzp. 75°. In concentrirter Schwefelsäure orangegelb löslich (analysirt). — *4-Aethoxybenzalacetophenon.* Darstellung wie vorige. Lange, quadratische Tafeln; Schmelzp. 63°. Mit concentrirter Schwefelsäure orangegelb färbend (analysirt). — *Piperonalacetophenon*, $C_6H_3(O_2CH_2)CH=CH.CO.C_6H_5$. Aus Piperonal, Acetophenon und verdünnter Natronlauge in alkoholischer Lösung entstehend. Aus Alkohol lange, gelbe Nadeln; Schmelzp. 122°. Gegen concentrirte Schwefelsäure wie voriges (analysirt). — *5-Brom-2-oxybenzalaceton*, $BrC_6H_3(OH)CHCHCOCH_3$. Darstellung wie das 2-Oxybenzalacetophenon[3]). Gelblich gefärbte Prismen; Schmelzp. 154 bis 155°. In Alkali und concentrirter Schwefelsäure orange löslich (analysirt). — *Acetverbindung* aus Alkohol farblose Säulen; Schmelzp. 89 bis 90° (analysirt). — *Benzoylverbindung* nach Schotten-Baumann. Aus Alkohol prismatische Nadeln; Schmelzp. 123° (analysirt). — *Aethyläther.* Schwach gelbe, zusammengruppirte Nadeln; Schmelzp. 106 bis 107° (analysirt). Verfasser erhitzten

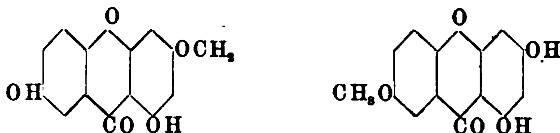
[1]) Ber. 29, 1891. — [2]) Daselbst, S. 1492. — [3]) Harries, Ber. 24, 3180.

ferner die Aethoxybenzaldehyde und das Piperonal mit Acetophenon in alkoholischer Lösung mit concentrirter Natronlauge und erhielten Substitutionsproducte des Dibenzaltriacetophenons. — *Di-2-äthoxybenzaltriacetophenon*,

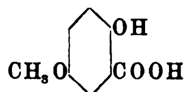


Aus Alkohol breite Nadeln; Schmelzp. 190 bis 192°. In concentrirter Schwefelsäure roth löslich (analysirt). — *Di-3-äthoxybenzaltriacetophenon*, $C_{42}H_{40}O_5$. In Alkohol schwer löslich. Aus Benzol weifse Krystallkrusten; Schmelzp. 225° (analysirt). — *Di-4-äthoxybenzaltriacetophenon.* In Alkohol fast unlöslich. Leicht löslich in Eisessig. Weifse Krystallmasse; Schmelzp. 226 bis 227° (analysirt). — *Dipiperonaltriacetophenon*, $C_{40}H_{32}O_7$, aus Benzol-Alkohol weifser, krystallinischer, voluminöser Niederschlag; Schmelzp. 253 bis 257° (analysirt). *Stl.*

St. v. Kostanecki und J. Tambor. Ueber einen weiteren synthetischen Versuch in der Gentisinreihe [1]). — Verfasser hatten früher [2]) festgestellt, dafs das *Gentisin* nach seiner Synthese aus Phloroglucin und Hydrochinoncarbonsäure mit nachfolgender Methylirung ein *Monomethyläther* des *1, 3, 7-Trioxyxanthons* ist. Gegen die Stellung der Methoxylgruppe in 1 sprach die Erfahrung [3]), dafs bei Oxyxanthonen die Hydroxylgruppe in 1 nach den üblichen Methoden nicht methylirbar ist, daher blieb für das Gentisin die Entscheidung zwischen den beiden Formeln übrig:



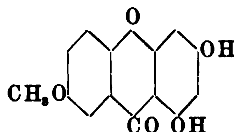
Da die Verfasser eine elegante Darstellungsmethode der Hydrochinonmonomethyläthercarbonsäure [4]),



gefunden hatten, so schien es durch Paarung mit Phloroglucin möglich, obige Frage durch Vergleich des natürlichen und des synthetisch zu erwartenden Monomethyl-1, 3, 7-trioxyxanthons zu

[1]) Monatsh. Chem. 16, 919—925. — [2]) Daselbst 15, 1. — [3]) Ber. 26, 71. — [4]) Ber. 14, 848.

entscheiden. Der Monomethyläther der Säure läfst sich leicht erhalten, wenn man 1 Mol. Hydrochinoncarbonsäure mit 2 Mol. Alkali und 2 Mol. Methyljodid am Rückflufskühler einige Stunden erhitzt, nur das m-Hydroxyl wird methylirt und aus Benzol das Methylirungsproduct in langen, weifsen Nadeln erhalten, die bei 150° schmelzen. Aequimolekulare Mengen desselben und von Phloroglucin wurden mit Acetanhydrid vorsichtig aus einer Retorte destillirt. Im Retortenhals scheidet sich ein gelbliches Sublimat ab, das zum Theil in Alkali löslich, zum Theil unlöslich ist. Der unlösliche Theil erwies sich als das Natriumsalz einer Verbindung $C_{15}H_{12}O_5$, die durch Salzsäure in Freiheit gesetzt wurde und aus Eisessig in breiten Nadeln vom Schmelzp. 167° krystallisirte. Sie erwies sich als identisch mit dem 1, 3, 7-Trioxyxanthon-3, 7-dimethyläther[1]. Daneben konnte in dem alkalilöslichen Theil neben dem Genteseïn, 1, 3, 7-Trioxyxanthon, noch Gentisin selbst gefunden werden. Diese Synthese, die in Folge der constatirten leichten Abspaltung von Methyl eine Wanderung dieser Gruppe nicht ausschliefst, erlaubt nicht einwandsfrei dem Gentisin folgende Formel beizulegen:



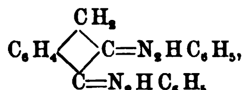
Mr.

S. Gabriel u. R. Stelzner. Ueber β-Amido-α-Hydrindon[2]. — α-Hydrindon (10 g) aus o-Cyanbenzylchlorid und Acetessigester in 20 ccm Alkohol mit 10 g Amylnitrit und 2 ccm starker Salzsäure bei 50 bis 60° behandelt giebt Isonitroso-α-hydrindon:

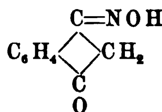


$$C_6H_4<\substack{CH_2\\CO}>C{=}NOH,$$

welches durch Phenylhydrazin in:

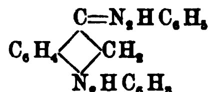


bräunliche, gelbe Nadeln vom Schmelzp. 228 bis 229°, verwandelt wird. Dem Isonitrosohydrindon kann also die Formel:

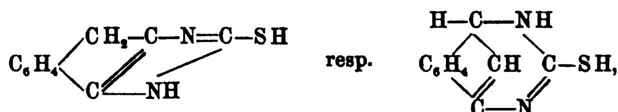


[1] Monatsh. Chem. 12, 318. — [2] Ber. 29, 2603—2608.

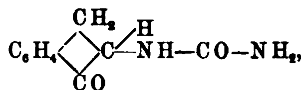
nicht zukommen, da hieraus durch Phenylhydrazin das schon von Wislicenus und Kötzle beschriebene (Ber. 22, Ref. 581) α-α-Diketohydrindondiphenylhydrazon:



Schmelzp. 184 bis 187°, hätte entstehen müssen. Der Isonitrosokörper (1,6 g) in 5 g Zinnchlorür und 10 ccm rauchender HCl eingetragen, verwandelt sich in das gelbgrüne Zinndoppelsalz des β-Amido-α-hydrindons. Das hieraus abgeschiedene Chlorhydrat, $C_9H_{10}NOCl$, schmilzt bei 230 bis 240° und ist leicht löslich in Wasser. Das Pikrat, $C_9H_{10}NO.C_6H_3N_3O_7$, bildet spitz rhombische Krystalle vom Schmelzp. 152° (unter Schäumen). Das Chloroplatinat krystallisirt rhombisch und zersetzt sich über 200°. Das freie Amidohydrindon läfst sich aus dem Chlorhydrat nicht isoliren, da es sich ähnlich wie das analoge Esoamidoacetophenon zersetzt. Wird α-Amidohydrindonchlorhydrat und Kaliumrhodanat (2:1 g) in Wasser gelöst eingedampft und bei 100° getrocknet, so erhält man das o-Benzylenimidazolylmercaptan:



welches aus dem entsprechenden intermediär gebildeten Thioharnstoff durch Wasserabspaltung gebildet wird, ein in Wasser und Alkohol nahezu unlösliches Product, welches, aus Eisessig krystallisirt, feine Nädelchen vom Zersetzungspunkt 280° bildet. Bei der Einwirkung von Harnstoff bleibt dagegen die Reaction bei der Bildung des Harnstoffs:

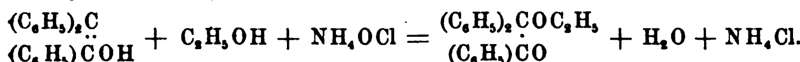


stehen. Schmelzp. 210 bis 211° unter Zersetzung. *Mg.*

H. Biltz. Oxydation durch Hydroxylaminchlorhydrat[1]. — Bei Einwirkung von Hydroxylaminhydrochlorid in alkoholischer Lösung auf den früher beschriebenen Triphenylvinylalkohol[2]) wurde eine Oxydationswirkung bemerkt, die sich durch Bildung

[1]) Ber. 29, 2080—2082. — [2]) Ber. 26, 1957.

von Salmiak und Entstehung des um 1 Atom Sauerstoff reicheren *Phenylbenzoinäthyläthers* kund gab:



$$\begin{matrix}(C_6H_5)_2C\\(C_6H_5)COH\end{matrix} + C_2H_5OH + NH_4OCl = \begin{matrix}(C_6H_5)_2COC_2H_5\\(C_6H_5)CO\end{matrix} + H_2O + NH_4Cl.$$

Eine solche Oxydationswirkung des Hydroxylaminhydrochlorids, die im vorliegenden Falle noch mit einer Anlagerung der Aethoxylgruppe verbunden ist, ist schon früher von E. v. Meyer[1]) und Nietzki und Benkiser[2]) beobachtet worden. Das Reactionsproduct bildet farblose Krystalle des rhombischen Systems. Das Vorhandensein einer Aethoxylgruppe wurde nach der Methode von Zeisel[3]) erwiesen, wobei ein Gehalt von 14,77 Proc. Aethoxyl (ber. 14,24 Proc.) gefunden wurde. Das Vorhandensein einer Carbonylgruppe konnte durch die üblichen Ketonreactionen nicht nachgewiesen werden. Dagegen wurde die Constitution des Phenylbenzoinäthyläthers aufgeklärt durch die Spaltung mittelst verdünnten alkoholischen Natrons, wobei er in Benzoësäure und *Benzhydroläthyläther* zerfällt. Die letztgenannte Verbindung wurde durch ihren Siedepunkt (288°), sowie durch den Uebergang in Diphenylmethan bei der Reduction und in Benzophenon bei der Oxydation identificirt. *Hr.*

A. Hesse. Verfahren zur Darstellung von Ketonen aus Propenylverbindungen der aromatischen Reihe[4]). — Erhitzt man die Halogenadditionsproducte einiger Propenylverbindungen der aromatischen Reihe mit alkoholischem oder wässerigem Alkali oder mit Natriumalkoholat (auch unter Druck), so entstehen *Ketone*. Das Dibromid des Anethols (Schmelzp. 64 bis 65°) bildet so mit Natriumalkoholat ein *Keton* vom Schmelzp. 26 bis 27°, welches ein in schönen Prismen krystallisirendes *Oxim* vom Schmelzp. 74° liefert. Aus dem Dibromid des Isosafrols kann man ein *Keton* vom Schmelzp. 39° bezw. dessen *Oxim* vom Schmelzp. 104° gewinnen. Isoeugenol liefert ein *Keton*, dessen *Oxim* bei 110° schmilzt. Die neuen Ketone sollen in der Parfümerie Verwendung finden. *Sd.*

O. Wallach. Ueber Ketone aus Propenylverbindungen[5]). — Verfasser hat in Gemeinschaft mit Pond seine Untersuchungen über die Ueberführung von Propenylverbindungen in Ketone fortgesetzt. Zunächst wurde an das Radical Brom addirt unter Bildung von $R.CHBr.CHBrCH_3$; das Brom lieferte mit Natrium-

[1]) J. pr. Chem. [N. F.] 29, 497. — [2]) Ber. 19, 305. — [3]) JB. f. 1885, S. 1955. — [4]) Ber. 29, Ref. 815; D. R.-P. Nr. 88224. — [5]) Nachr. d. Kgl. Ges. d. Wiss. Göttingen 1896, math.-phys. Cl. 61—62.

methylat $R.C(OCH_3)=CH.CH_3$. Die nach dem Verseifen mit Wasserdampf erhaltenen Alkohole $R.C(OH)=CHCH_3$ wurden nach Erlenmeyer in die Ketone $R.CO-CH_2CH_3$ umgewandelt. Concentrirte H_2SO_4 spaltet daraus Propionsäure ab. Die von Tönnes aus Anetholnitrit und von Angeli aus Biisonitrososafrol gewonnenen Ketone erwiesen sich mit den Propionylverbindungen identisch, besitzen also auch deren Constitution. Gleichzeitig konnte Verfasser beim *Aethyl-Anisylketonoxim* eine Beckmann'sche Umlagerung nachweisen, indem durch concentrirte H_2SO_4 aus



Propionsäure und *p-Amidophenolsulfosäure*, oder durch Chlorphosphor zunächst *Propionylanisidin*, Schmelzp. 86°, entsteht, das durch verdünnte H_2SO_4 in die Componenten zerfällt. *Mr.*

G. B. Negri. Ueber die Identität des Methylproto- und des Methylhydrocotoins mit den entsprechenden, von Ciamician aus Leucotin erhaltenen Verbindungen [1]). — Der Beweis von Ciamician und Silber, dafs das *Leucotin* von Jobst und Hesse eine Mischung von *Methylproto-* und *Methylhydrocotoin* ist, wurde durch die krystallographische Untersuchung bestätigt. *Ld.*

Victor Fritz. Darstellung des Diphenacyls [2]). — Verfasser stellte früher das Diphenacyl aus dem Bromdiphenacyl durch Reduction mit Zinkstaub dar, erhält aber nur eine Ausbeute von 20 Proc. Reduction mit Magnesiumpulver liefert dagegen circa 70 Proc. Aus der eingedampften alkoholischen Lösung scheidet sich das Diphenylacyl in Nadeln ab, die noch ungefähr 0,8 Proc. Brom enthalten. Durch wiederholtes Krystallisiren wird ein bromfreies Product erhalten. Ausbeute dann 50 Proc. *Stl.*

C. Paal und C. Demeler. Ueber zwei isomere Bromdiphenacyle [3]). — Bei den durch wässeriges Alkali nicht verseifbaren Nebenproducten der Einwirkung des Bromacetophenons auf Natriummalonsäureester und Natracetessigester wurde ein bromhaltiger Körper gefunden, der von den Verfassern als ein Gemisch zweier isomerer Verbindungen der Formel $C_{16}H_{13}BrO_2$ erkannt wurde, die sich durch ihre verschiedene Löslichkeit leicht trennen liefsen. Die höher schmelzende Substanz (Schmelzp. 161°) ist identisch mit dem von V. Fritz [4]) dargestellten Bromdiphenacyl, das durch Reduction in Diphenacyl übergeht. Letztere Reaction zeigt auch die zweite, niedrig schmelzende Substanz (Schmelzp. 129°), die

[1]) Chem. Centr. 67, I, 311—312; Zeitschr. Kryst. 25, 401—403. — [2]) Ber. 29, 1750. — [3]) Daselbst, S. 2092. — [4]) Ber. 28, 3028; 29, 1750; s. vorstehendes Ref.

beim Kochen in alkoholischer Lösung in die höher schmelzende übergeht. Zwecks besserer Ausbeute versuchten die Verfasser beide Körper nach der Angabe von Fritz darzustellen, erhielten aber in der Kälte oder bei Zimmertemperatur stets nur den bei 129° schmelzenden Körper. Nur bei gelinder Erwärmung der Reactionsflüssigkeit entstand, wenn auch in geringer Menge, der höher schmelzende. Da beide Verbindungen bei der Reduction Diphenacyl liefern und die eine in die andere übergeführt werden kann, glauben Verfasser annehmen zu müssen, dafs entweder das Bromdiphenacyl sowohl in Keton- als in Enolform existiren kann, oder dafs beide Isomeren nur stereochemisch verschieden sind. — *Bromdiphenacyl.* Schmelzp. 129°. Der nicht verseifbare Antheil (s. oben) wird zur Entfernung öliger Producte mit wenig Alkohol zerrieben und dann aus siedendem Alkohol krystallisirt. Beim Erkalten scheidet sich das Isomere vom Schmelzp. 161° in derben Prismen, die Verbindung vom Schmelzp. 129° in feinen Nadeln aus. Zur Trennung wird vorsichtig mit Benzol versetzt, welches die niedrig siedende Verbindung leicht löst. Umkrystallisiren aus Alkohol. Feine, weifse Nadeln (analysirt). Bessere Ausbeute gab die Methode von Fritz. Phenylhydrazin und Hydroxylaminverbindungen konnten nicht erhalten werden. Erhitzen mit Anilin führte zur theilweisen Abspaltung von Brom und zu einem Gemenge zweier in Nädelchen krystallisirender Körper. — *Diphenacyl*, $C_{16}H_{14}O_2$, entsteht aus der bei 129° schmelzenden Substanz durch Reduction in alkoholischer Lösung mittelst Zinkstaub. Umkrystallisiren aus Alkohol. Lange, weifse Nadeln. Schmelzp. 145 bis 146° (analysirt). — *Bromdiphenacyl.* Schmelzp. 161°. Aus Alkohol in derben Nadeln, aus Chloroform in grofsen, wasserklaren Krystallen (analysirt). Bei sechs- bis siebenstündigem Erhitzen in concentrirter alkohlischer Lösung hatte sich $^1/_3$ der angewandten Substanz (Schmelzp. 129°) in die andere umgewandelt. Beim Erhitzen mit Phenylhydrazin oder mit Anilin wird ein Theil des Broms eliminirt. In letzterem Falle entsteht ein in gelben Täfelchen krystallisirender, bromhaltiger Körper vom Schmelzp. 164°. *Stl.*

Diketone.

L. Claisen. Beiträge zur Kenntnifs der 1,3-Diketone und verwandter Verbindungen. II. Abhandlung [1]). — Das Ergebnifs der

[1]) Ann. Chem. 291, 25.

Untersuchungen ist: „Es giebt Verbindungen, welche sowohl in der Form $-\underset{|}{C}(OH)=\underset{|}{C}-CO$ wie in der Form $-CO-\underset{|}{C}H-CO$ zu bestehen vermögen; von der Natur der angelagerten Reste, von der Temperatur, bei den gelösten Substanzen auch von der Art des Lösungsmittels, hängt es ab, welche von den beiden Formen die beständigere ist.“ Die erste, *acide* Form, welche die Eisenchloridreactionen giebt und Salze bildet, wird als α-, die zweite, neutrale Form, welche keine Salze bildet, als β-Verbindung bezeichnet. Die Untersuchung erstreckt sich auf die Benzoylderivate des Acetylacetons, des Benzoylacetons und des Dibenzoylmethans. Bezüglich der Darstellung des Acetylacetons mufs auf die I. Abhandlung [1]), bezüglich der Darstellung des Benzoylacetons und des Dibenzoylmethans auf die Originalabhandlung verwiesen werden, weil das genaue Einhalten der gegebenen Vorschrift zur Erzielung einer guten Ausbeute nothwendig ist. I. *Mono- und Dibenzoylderivate der 1, 3-Diketone.* Das früher zur Benzoylirung des Benzoylacetons angewandte Verfahren ist dahin abgeändert worden, dafs man statt des festen Kalium- oder Natrium-Benzoylacetons eine Lösung des Ketons in alkoholischem Natriumäthylat mit Benzoylchlorid in Reaction bringt und das dabei frei werdende Diketon wieder durch stetig abnehmende Zusätze von Natriumäthylat und Benzoylchlorid in die Reaction zurückführt. In einem zweiten Verfahren ist bei der Einwirkung von Benzoylchlorid als salzsäurebindendes Mittel trockenes Alkalicarbonat mit gutem Erfolge verwendet worden, je nach der Menge des Benzoylchlorids erhält man das Mono- oder Dibenzoylderivat des Diketons. Nach beiden Methoden gelingt es auch *Acetessigäther* in *Benzoylacetessigäther* überzuführen, der sich mit Ammoniak leicht in *Benzoylessigäther* spalten läfst. Die erste Methode liefert 90 Proc. der berechneten Menge. Für den *Malonsäureäther* läfst sich ebenfalls die erste Methode zur Benzoylirung verwenden. Das *Acetyldibenzoylmethan* erhält man, nach der Vorschrift arbeitend, schliefslich aus einer Sodalösung durch Fällung mit Essigsäure, und zwar in der *aciden* oder α-Form $(C_6H_5CO)_2C=C(OH).CH_3$. Durch nochmaliges Lösen in Soda und Wiederfällen mit Essigsäure kann die Substanz gereinigt werden. Nach dem Umkrystallisiren aus heifsem Ligroin stellt es farblose, glasglänzende, kurze Prismen dar, die bei 80 bis 85° schmelzen, bei 87 bis 89° wieder erstarren, um bei 99 bis 101° von Neuem zu schmelzen. Das Wiederfestwerden ist bedingt durch

[1]) Ann. Chem. 277, 168.

eine Umwandlung der α- in die β-Form, viel leichter und glatter gelingt es indefs die β- oder *neutrale* Modification zu erhalten, wenn man die α-Verbindung aus 50 Proc. Alkohol umkrystallisirt. Beide Verbindungen sind wasserfrei. *Die Gleichheit der Molekulargewichte* ist von Auwers durch kryoskopische Prüfung bestätigt worden. Die *β-Verbindung* schmilzt bei 107 bis 110°, bildet keine Salze, sondern die Salze, welche aus ihr entstehen, sind immer solche der α-Verbindung, z. B. das Natrium- und Kupfersalz. Beide Isomere lassen sich sowohl beim Aufbewahren wie beim Erhitzen gegenseitig umwandeln. Die β-Verbindung ist unbegrenzt haltbar, die α-Verbindung geht allmählich in erstere über. Während die β-Verbindung stundenlang im Luftbade auf 85° erhitzt werden kann, ohne Veränderung zu erleiden, wandelt sich die α-Verbindung bei gleicher Temperatur in die erstere um. Bei höherer Temperatur als 110° findet aber das Umgekehrte statt, indem die β-Verbindung zu drei Vierteln in die α-Verbindung übergeht. Bei 260 bis 280° tritt Zersetzung beider Modificationen ein in Harz, Eisessig und Dibenzoylmethan. Eine eventuelle Trennung beider Modificationen läfst sich quantitativ entweder mit Aether oder sehr verdünnter Sodalösung ausführen. Die α-Verbindung löst sich in Aether und Sodalösung leicht, die β-Verbindung schwer. Die gegenseitige Umwandlung vollzieht sich aber auch in *Lösungsmitteln*. Wenn man eine Lösung der α-Verbindung in *50 proc. Alkohol* nach dem Kochen, statt langsam, rasch abkühlt durch Eingiefsen in Eiswasser, so fällt $^9/_{10}$ α- und $^1/_{10}$ β-Verbindung aus. Das gleiche Resultat giebt die β-Verbindung, während bei langsamem Abkühlen die Substanz unverändert auskrystallisirt, fällt beim Eingiefsen in Eiswasser $^9/_{10}$ α- und $^1/_{10}$ β-Verbindung aus. Wenn man die Lösung der α- und β-Verbindung in heifsem, *absolutem Alkohol* langsam abkühlen läfst, erhält man Krystallisationen, die in beiden Fällen aus $^2/_3$ α- und $^1/_3$ β-Verbindung bestehen. Die Lösung in *wässeriger Essigsäure* erleidet dagegen bei Wasserbadtemperatur Zersetzung in Essigsäure und Dibenzoylmethan. *Tribenzoylmethan* [1]) ist ebenfalls in zwei Modificationen erhalten worden. Die β-Form, wahrscheinlich $(C_6H_5CO)_3CH$, bildet eine aus feinen Nädelchen bestehende, lockere Masse und schmilzt bei 223 bis 226°, auch bei 228 bis 231°. In kaltem Benzol, Aceton, Alkohol, Chloroform sehr schwer, in Eisessig, Nitrobenzol reichlich löslich. Eisen-

[1]) JB. f. 1885, S. 1513; v. Baeyer u. Perkin, Ber. 16, 2135; Perkin, Chem. Soc. J. 47, 253; Bernhard, Ann. Chem. 282, 178.

chlorid bewirkt nur schwache Färbung. Soda löst nichts. Beim Erhitzen bis zum Schmelzen konnte die α-Form nicht nachgewiesen werden. Bei stärkerem Erhitzen tritt Zersetzung ein. Die α-Modification [1]), wahrscheinlich $(C_6H_5CO)_2C{=}C(OH).C_6H_5$, entsteht aus der β-Verbindung entweder durch viertelstündiges Kochen auf dem Wasserbade mit Pottasche und Essigäther oder durch Lösen in alkoholischem Natriumäthylat. In beiden Fällen wird sie aus der mit Eiswasser verdünnten Lösung durch Essigsäure bezw. Kohlensäure gefällt. Aeufserlich unterscheidet sie sich von ersterer durch ihre dichtere Beschaffenheit, sie schmilzt bei 210 bis 220°, zuvor in das β-Isomere übergehend. In Solventien viel leichter löslich, dabei ebenfalls sehr rasch in das Isomere übergehend. Eisenchlorid ruft in der alkoholischen Lösung dunkelrothe Färbung hervor. Das *Benzoyldiacetylmethan*, dessen Darstellung nach dem Alkalicarbonatverfahren erfolgt, indem man 50 g Acetylaceton in 400 ccm Aether mit 159 g Soda 20 Minuten auf dem Wasserbade am Kühler erwärmt, dann allmählich 70 g Benzoylchlorid zutropfen läfst und noch zwei Stunden weiter erwärmt, hierauf nach dem Erkalten dem entstandenen citronengelben Brei Eiswasser bis zur Lösung alles Festen zusetzt, vom Aether trennt, mit Eis gut kühlt und mit Essigsäure fällt, scheint nur in *einer*, *der* α-Modification zu bestehen. Die Eigenschaften dieser Substanz sind in der ersten Abhandlung [2]) niedergelegt. Der aus früheren Untersuchungen [3]) abgeleitete Satz, „dafs die Neigung zur Bildung der Hydroxylform (Enolform) um so mehr hervortritt, je negativer oder je zahlreicher die mit dem Methankohlenstoffatom verbundenen Acylreste sind", dafs dem entsprechend die Tendenz zur Bildung der Enolform in der Reihe CHA_3, CHA_2B, $CHA.B_2$, CHB_3 (A = Acetyl, B = Benzoyl) abnimmt und dafs also die Neigung zur Bilduug der Enolform nicht in dem Gegensatz zwischen aliphatischem und aromatischem Säurerest beruht, sondern durch die stärkere Säure bedingt ist, ist bestätigt worden, als für den Rest der Benzoësäure der Rest der gleichfalls aromatischen, aber stärkeren Säure, der p-Brombenzoësäure, eingeführt wurde. Das *p-brombenzoylirte Benzoylaceton*, das nach dem Alkalicarbonatverfahren gewonnen wird, krystallisirt aus Alkohol in kleinen Prismen. Schmelzp. 105 bis 106°. Eisenchlorid bewirkt in der alkoholischen Lösung Rothfärbung, Kupferacetat Fällung eines blauen Kupfersalzes.

---

[1]) Ber. 27, 116. — [2]) Ann. Chem. 277, 201. — [3]) Daselbst, S. 206; Ber. 25, 1763; Brühl, J. pr. Chem. 50, 220.

Soda löst es. Die *zweite* Modification ist nicht zu erhalten, so dafs nur die α- oder *acide* Form zu bestehen scheint und dem Körper die Formel entweder $C_6H_4BrCO.C_6H_5CO.C{=}C(OH).CH_3$ oder $C_6H_5CO.C_6H_4Br.C(OH){=}C{-}CO.CH_3$ zukommt. Das *p-brombenzoylirte Dibenzoylmethan* entsteht aus Dibenzoylmethan, p-Brombenzoylchlorid und alkoholischem Natriumäthylat und ist in beiden Modificationen bekannt. Die α-Verbindung schmilzt bei 186 bis 189° und ist in Aceton, Alkohol leicht löslich, die β-Verbindung schmilzt bei 206 bis 208° und ist in Alkohol, Aceton kaum löslich. Die Umwandlung der α- in die β-Verbindung erfolgt nicht so rasch wie beim Tribenzoylmethan. Von den *Dibenzoyldiketonen* wird bewiesen, dafs sie keine *Tetraketone*, $(CO.R)_2.C.(CO.C_6H_5)_2$, sondern *O-monobenzoylirte α-Triketone*, $C_6H_5.CO\ R.CO{-}C{=}CR\ O.CO.C_6H_5$, sind, weil sie durch Alkalien in Benzoësäure und Triketone gespalten werden. Anilin bewirkt diese Spaltung unter Bildung freier Benzoësäure und des Anilids des monobenzoylirten Diketons. Zur Darstellung der Dibenzoyldiketone eignet sich das Alkalicarbonatverfahren. *Dibenzoylirtes Acetylaceton* (Benzoat des Benzoyldiacetylmethans), dessen Eigenschaften in der I. Abhandlung [1]) beschrieben sind, bildet ein Anilid, $C_6H_5CO.CH_3CO.C{=}C.CH_3.NH.C_6H_5$, das aus Methylalkohol in canariengelben Prismen krystallisirt, bei 87 bis 89° schmilzt und in den gewöhnlichen Lösungsmitteln ziemlich leicht löslich ist. — *Dibenzoylirtes Benzoylaceton* (Benzoat des Acetyldibenzoylmethans) bildet entgegen früheren Mittheilungen [2]) eine in farblosen, kurzen Prismen und Täfelchen krystallisirende, bei 87 bis 88° schmelzende Substanz und liefert ein aus Alkohol in strohgelben Nädelchen krystallisirendes Anilid. Schmelzp. 166 bis 167°. — *Dibenzoylirtes Dibenzoylmethan* [3]) bildet wasserklare, vielflächige Krystalle, Schmelzp. 121 bis 122°, löst sich leicht in Chloroform, warmem Benzol, Essigäther, Schwefelkohlenstoff, mäfsig in Methyl- und Aethylalkohol. Das Anilid krystallisirt in kurzen, gelben Prismen. Schmelzp. 140 bis 142°. Zur Bestätigung des Satzes, „dafs aus den triacylirten Ketonen bei der alkalischen Spaltung immer das zuletzt eingeführte Säureradical abgetrennt wird", ist das *p-brombenzoylirte* und das *α-naphtoylirte Tribenzoylmethan* (p-Brombenzoat und α-Naphtoat des Tribenzoylmethans) dargestellt worden. Ersteres besteht aus in kaltem Alkohol schwer löslichen, farb-

---

[1]) Ann. Chem. 277, 203. — [2]) Daselbst, S. 196, — [3]) Perkin, Chem. Soc. J. 47, 253; JB. f. 1885, S. 1513.

losen Prismen, Schmelzp. 155 bis 156°, letzteres aus kurzen, glänzenden Prismen, Schmelzp. 150 bis 151°. Beide Verbindungen zerfallen bei der Einwirkung von Alkalien, entsprechend der Voraussetzung, in Tribenzoylmethan und p-Brombenzoësäure bezw. α-Naphtoësäure. Verfasser theilt in einem Nachtrag noch die interessante Beobachtung Hofmann's mit, dafs, wenn man die Benzoylirung, statt in Essigätherlösung mit Kaliumcarbonat und Benzoylchlorid, mit Benzoylchlorid und Pyridin vornimmt, *zwei Isomere* entstehen. So bildet sich aus dem Benzoyldiacetylmethan neben dem bei 102 bis 103° schmelzenden Benzoat [1]) das *neue Isomere*, welches bei 66 bis 67° schmilzt, in Lösungsmitteln viel leichter löslich ist, mit Eisenchlorid keine Rothfärbung giebt, und beim Erhitzen auf dem Wasserbade langsam wieder in das höher schmelzende Benzoat übergeht. Die beiden Verbindungen werden als *stereoisomere* angesehen, denn wenn die Möglichkeit zur Bildung stereomerer Producte ausgeschlossen ist, wie z. B. beim Benzoat des Acetyldibenzoylmethans, entsteht auch nur ein Benzoat. Die weitere Anwendung dieses Verfahrens zur Benzoylirung der 1,3-Diketone und 1,3-Ketonsäureäther ergab, „dafs dabei ausschliefslich *O-Benzoylderivate* der betreffenden Körper entstehen, während sich bei der Einwirkung von Benzoylchlorid auf die Alkalisalze ausschliefslich *C-Benzoylderivate* bilden". Der II. Theil der Abhandlung enthält die Isomerieerscheinungen bei den *Mesityloxydoxaläthern* und der *Mesityloxydoxalsäure*. Es zeigt sich hier grofse Aehnlichkeit mit den bei den Triketonen beobachteten Isomerien, so dafs der in zwei Modificationen vorkommende Mesityloxydoxaläther in der α-Form als $(CH_3)_2C=CH.CO.CH=C.(OH).COOC_2H_5$ und in der β-Form als $(CH_3)_2C=CHCO.CH_2CO.COOC_2H_5$ zu betrachten ist. Zur Darstellung des β-Mesityloxydoxalsäure-Aethyläthers werden zu in Aether befindlichem Natrium allmählich Mesityloxyd und Oxaläther gegeben. Nach erfolgter Auflösung des Natriums bleibt die dunkelbraune Flüssigkeit einige Stunden stehen, dann trägt man sie in verdünnte Schwefelsäure ein, hebt die ätherische Lösung ab und trocknet letztere mit Chlorcalcium. Nach dem Abdestilliren des Aethers wird der ölige Rückstand im Vacuum destillirt, das krystallinische Destillat auf Thontellern von öligen Antheilen befreit und aus Ligroin umkrystallisirt. Auf diese Weise wird der Aether in farblosen, dünnen, vierseitigen Täfelchen und flachen Prismen erhalten. Schmelzp. 59 bis 60°, Siedep. 260 bis 263°. Der reine

[1]) Ann. Chem. 277, 69, 203.

Aether giebt keine Rothfärbung mit Eisenchlorid, keine Violettfärbung mit Ferrosulfat, welch letztere Reaction die aciden Ketonoxaläther allgemein geben, keine Fällung mit Zink- und Kupferacetat. In verdünnter Soda unlöslich. Ammoniak bewirkt in der ätherischen Lösung des Aethers keinen Niederschlag. Der *β-Methyläther* wird analog aus Oxalmethyläther hergestellt. Er krystallisirt aus Ligroin in Blättern und Täfelchen. Schmelzp. 67°. Die *β-Mesityloxydoxalsäure* wird durch Verseifen des Aethyläthers mit 30 Proc. wässeriger Kalilauge erhalten. Die Säure ist in heißem Wasser, Alkohol leicht, in Aether, Chloroform, Eisessig mäßig, in kaltem Wasser, Benzol schwer löslich. Aus Wasser krystallisirt sie in harten kurzen Prismen und schiefwinkeligen Täfelchen, Schmelzp. 166 bis 167°, unter Aufschäumen. Anilin giebt in der alkoholischen Lösung der Säure einen weißen Niederschlag von Anilinsalz, das von Kaliumhydroxyd wieder unter Anilinabscheidung zerlegt wird. Längeres Erwärmen der Säure mit überschüssigem Kaliumhydroxyd spaltet sie in Oxalsäure und Mesityloxyd, letzteres erleidet aber sofort durch Wasseraufnahme weitere Zersetzung in Aceton. — *α-Mesityloxydoxalsäureäthyläther* entsteht aus dem *β*-Aether durch Erhitzen auf 200°. Vollständige Umwandlung erreicht man aber nur durch Mischung einer alkoholischen Lösung des ersteren mit alkoholischem Natriumäthylat unter Kühlung, Auflösen der halbfesten Masse in Wasser und Versetzen mit Essigsäure. Der sich als Oel abscheidende *α*-Aether erstarrt allmählich zu einer nadlig-krystallinischen Masse. Schmelzp. 21 bis 22°. Die alkoholische Lösung wird durch Ferrosulfat blau violett, durch Eisenchlorid blutroth gefärbt. Zink- und Kupferacetat fällen weißes Zink- bezw. grasgrünes Kupfersalz. Soda löst den Aether reichlich. Beim Einleiten von trocknem Ammoniak in die kalte ätherische Lösung des Aethers scheidet sich das Ammoniumsalz als weißer, krystallinischer Niederschlag ab. Unterschied von dem *β*-Aether. Bei längerem Erwärmen auf dem Wasserbade geht er in den *β*-Aether über. Die Umwandlung des *β-Methyläthers* in sein *α*-Isomeres vollzieht sich analog bei Verwendung von Natriummethylat. Derselbe krystallisirt aus Methylalkohol in flachen Prismen und schmilzt bei 83 bis 84°. Die *α-Mesityloxydoxalsäure* entsteht am besten durch Verseifung des *α*-Methyläthers in der Kälte. Dieselbe enthält zum Unterschied von der *β*-Säure ein Molekül Krystallwasser. Die *α*-Säure schmilzt bei 92 bis 93°; bei 110° entweicht Krystallwasser; bei weiterer Steigerung der Temperatur erstarrt die Probe wieder und schmilzt alsdann von Neuem bei 160 bis

166°, dem Schmelzpunkt der β-Säure. Rascher vollzieht sich die Umwandlung beim Schmelzen der α-Säure im Schälchen auf dem Wasserbade oder durch Umkrystallisiren aus heifsem Wasser. Aus heifsem Benzol läfst sie sich dagegen unverändert umkrystallisiren, Nädelchen. Die wasserhaltige Säure verliert im Vacuum das Krystallwasser und schmilzt dann bei 84 bis 86°. Beide Säuren verhalten sich gegen Anilin verschieden. Während die β-Säure in concentrirter, alkoholischer, kalter Lösung mit Anilin, wie oben bemerkt, ein Salz liefert, das sich als solches beim Erwärmen löst und beim Zusatz von Wasser in Lösung bleibt, giebt die α-Säure als Hydrat ebenfalls ein Salz, das aber beim Erwärmen unter Gelbfärbung in Lösung geht; aus dieser Lösung wird jetzt auf Zusatz von Wasser eine *Anilidosäure* gefällt. $(CH_3)_2C{=}CH.CO.CH{=}C{-}COOHNH.C_6H_5$ oder $(CH_3)_2.C{=}CH.CO.CH_2.C.COOHN.C_6H_5$. Dieselbe krystallisirt aus Ligroin-Alkohol in fettgelben, glänzenden Prismen. Schmelzp. 120 bis 121°. Verwendet man bei der Condensation des Mesityloxyds und Oxaläthers mit Natrium in ätherischer Lösung 2 Mol. Keton, 1 Mol. Oxaläther und 1 Mol. Natrium, so entsteht *Oxalyldimesityloxyd*, $C_{14}H_{18}O_4$. Gelbe Nädelchen, in Alkali leicht löslich, Schmelzp. 149 bis 150°. *Stl.*

Alex. Smith. (Theilweise mit J. H. Ransom bearbeitet.) Ueber die Einwirkung von Hydrazin und Phenylhydrazin auf 1,4-Diketone [1]. — Die seither für die 1,4-Diketone angenommene Carbonylformel wird wegen Fehlens experimenteller Beweise, wie auch auf Grund einiger Reactionen der Diketone in Abrede gestellt und dafür die Hydroxylformel $R{-}C(OH){=}CH{-}CH{=}C(OH).R$ vorgeschlagen. Die 1,4-Diketone vermögen mit Phenylhydrazin zu bilden: *Monohydrazid*, $R.C.OH{=}CH.CH.C.NH.NH.C_6H_5R$, *Dihydrazid*, $C_6H_5NH.NHR{-}C{=}CH{-}CH.C{-}RNH.NH.C_6H_5$, aus dem Monohydrazid kann ferner Wasser austreten und zwar sowohl mit dem Hydroxyl und dem β- als auch dem α-Wasserstoff zu $R{-}C{=}CH{-}CH{=}C{-}R.N.NH.C_6H_5$ und $R{-}C{=}CH{-}CH{=}C{-}RNHN.C_6H_5$. Zur Nomenclatur der Körper der letzten Formel, *Pyridazine*, sind Vorschläge gemacht. Die Untersuchung erstreckt sich auf die Hydrazin- und Phenylhydrazinderivate des Desylacetophenons des Phenacyldesoxycuminoins und des Phenacyldesoxy-

[1]) Ann. Chem. 289, 310—337.

piperonoins; von denselben beweist der Verfasser, dafs sie Pyridazine sind. Hydrazin reagirt mit *Desylacetophenon* [1]), durch Einwirkung von Cyankalium auf eine alkoholische Lösung von molekularen Mengen Acetophenon und Benzoin erhalten, $C_6H_5CO . CH_2CH . C_6H_5CO . C_6H_5$, unter Bildung dreier Körper, des *3, 4, 6-Triphenyldihydropyridazins*, des *3, 4, 6-Triphenylpyridazins* und des *Monohydrazids* des Ketons. Desylacetophenon (1 Mol.) wird in Eisessig gelöst, in die kochende Lösung Hydrazinsulfat (1½ Mol.) nebst entsprechendem Kaliumhydroxyd eingetragen und dann eine Stunde im Sieden erhalten. Nach kurzer Zeit färbt sich die Mischung gelb und kleine, gelbe Nadeln fallen aus. Nach mäfsiger Abkühlung erstarrt die Lösung zu einem Brei von gelben Krystallen, die abgesaugt und aus Alkohol und Eisessig umkrystallisirt werden. Der Körper ist das *3, 4, 6-Triphenyldihydropyridazin*, $C_{22}H_{18}N_2$, schmilzt bei raschem Erhitzen bei 186 bis 188°, löst sich in kaltem Alkohol, Benzol, Eisessig nur spurenweise, in heifsem Alkohol, Eisessig, Benzol nur mäfsig, in Ligroin gar nicht, ebensowenig in verdünnten Mineralsäuren, reducirt Fehling'sche Lösung nicht. Dafs der Körper kein Aminopyrrol ist, geht aus der Ueberführbarkeit desselben in Triphenylpyridazin durch Oxydationsmittel wie Luft, Chromsäure, salpetrige Säure sowie dem Ausbleiben der Fichtenspanreaction hervor. Er ist aus 1 Mol. Keton und 1 Mol. Hydrazin unter Verlust von 2 Mol. Wasser entstanden. Nach dem Abfiltriren des obigen Pyridazins wird aus der Mutterlauge durch Wasser zunächst das *Monohydrazid* und dann das *Triphenylpyridazin* gefällt. *Monohydrazid* des Desylacetophenons, $C_{22}H_{17}ON_2H_3$, wird ferner noch durch Kochen des Triphenyldihydropyridazins mit Eisessig erhalten. Weifse Nadeln aus Alkohol oder Eisessig, Schmelzp. 168°. *3, 4, 6-Triphenylpyridazin*, $C_{22}H_{16}N_2$, wird ferner noch dargestellt aus Triphenyldihydropyridazin durch Oxydation mit Chromsäure oder Kaliumnitrit in kalter Eisessiglösung. Weifse, glänzende Tafeln oder flache Nadeln, Schmelzp. 171°. Das Phenylhydrazinderivat des Desylacetophenons, *1, 3, 4, 6-Tetraphenyldihydropyridazin* [2]) entsteht entgegen der früheren Mittheilung (l. c.) auch noch bei directer Einwirkung des Phenylhydrazins bei 150 bis 160° und in alkoholischer Lösung. Es liefert im Eisessig mit Benzoylchlorid das *Monobenzoylderivat*, weifse Nadeln, Schmelzp. 139 bis 140°, welches von alkoholischem Kali, wässeriger Salzsäure, Phenylhydrazin nicht angegriffen wird. Mit salpetriger Säure

[1]) Chem. Soc. J. 57, 647; Ber. 26, 61. — [2]) Chem. Soc. J. 57, 647.

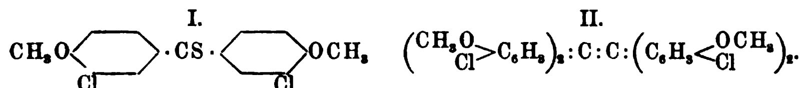
bildet es ein Additionsproduct, schwach gelb gefärbte Nadeln, Schmelzp. 262°, in Alkali unlöslich. Dieses Verhalten der beiden Reagentien spricht für die NH-Gruppe. Gegenüber einer von Klingemann[1]) für das Pyridazinderivat geltend gemachten Anilidopyrrolformel hat Verfasser bewiesen, dafs beide Stickstoffatome im Ringe (Pyridazinkern) enthalten sind, denn bei der Reduction mit Natrium in amylalkoholischer Lösung entstand kein Anilin, sondern zwei neue Körper, von denen der eine bei 212° schmilzt und wahrscheinlich ein di- oder tetrahydrirtes Pyridazin ist, der andere bei 157°; beim Kochen mit verdünnter Salpetersäure wurde keine Spaltung bewirkt, sondern ein bei 255° schmelzender Körper, $C_{28}H_{21}N_8O_8$, bräunlich-gelbe Nadeln gebildet; bei der trockenen Destillation wurde *1,3,4-Triphenylpyrazol*, weifse Prismen, $C_{21}H_{16}N_2$, Schmelzp. 185°, erhalten. *Phenacyldesoxycuminoin*[2]) giebt mit Phenylhydrazin in Eisessig nur das *Dicumyldiphenyldihydropyridazin*, gelbe Nadeln, Schmelzp. 162 bis 163°. *Phenacyldesoxypiperonoin*, aus Piperonoin[3]), Acetophenon und Kaliumcyanid erhalten, schmilzt bei 156°, weifse Nadeln, Phenylhydrazin liefert damit in Eisessig, wie in allen anderen Fällen, unter Verlust von 2 Mol. Wasser ein *Dihydropyridazinderivat*, gelbe Nadeln, Schmelzp. 166°. *Stl.*

J. Troeger und A. Eggert. Ueber die Einwirkung von Thiophenol auf Diketone der aromatischen Reihe[4]). — Thiophenol und Benzil lassen sich durch Salzsäuregas weder in der Kälte, noch beim Erwärmen, auch nicht bei Zusatz von geschmolzenem und dann gepulvertem Chlorzink zu einem Thioäther condensiren, sondern es wurden *Desoxybenzoin* und *Phenyldisulfid* erhalten nach folgender Gleichung: $C_6H_5.CO.CO.C_6H_5 + 4C_6H_5SH = C_6H_5.CO.CH_2.C_6H_5 + 2(C_6H_5)_2S_2 + H_2O$. Es hat somit das Thiophenol analog dem alkoholischen Schwefelammonium oder Kaliumsulfhydrat[5]) eine reducirende Wirkung geäufsert, während das Chlorzink wasserabspaltend gewirkt hat. Auch Chinon und Thiophenol liefern kein Condensationsproduct, sondern beim Zusammenbringen der in Ligroin gelösten Körper entsteht ein *Additionsproduct*, $C_6H_4O_2 + 2C_6H_5.SH$, welches sich in schönen, bronzefarbenen Nadeln oder Blättchen absetzt, die auf Porcellan zerrieben eine blaue Farbe zeigen. Von den meisten üblichen Lösungsmitteln wird die Verbindung unter Abscheidung orangerother Krystalle

[1]) Ann. Chem. 269, 106. — [2]) Ber. 26, 63. — [3]) Perkin, Chem. Soc. J. 59, 164. — [4]) J. pr. Chem. [2] 53, 478—483. — [5]) A. Jena, JB. f. 1870, S. 578.

zersetzt. Beim Erhitzen derselben sublimirt zuerst das Chinon, um sich weiterhin wieder mit dem Thiophenol zu vereinigen. Der Körper ist dem Phenochinon [1]) analog zusammengesetzt. — In gleicher Weise geben p-Thiokresol und Aethylsulfhydrat mit Chinon bronzefarbene Additionsproducte. *Hr.*

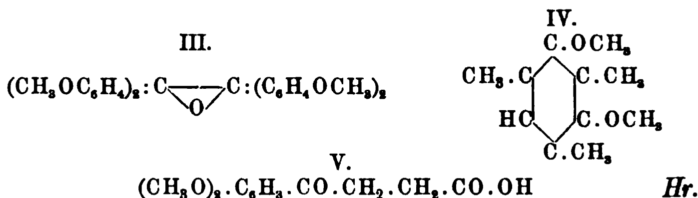
Georg Hostmann. Zur Kenntnifs der aromatischen Thioketone, nebst Anhang: zur Kenntnifs des Resorcindimethyläthers [2]). — Aus der Diazoverbindung des o-Anisidins entsteht mittelst Kupferchlorür *o-Chloranisol*, Siedep. 198 bis 199°, welches sich mit Thiophosgen in Gegenwart von Aluminiumchlorid zu einem *Thioketon* (I) condensirt. Dasselbe bildet grüne, glänzende Nadeln, Schmelzp. 178 bis 179°, und ist in siedendem Alkohol mit blauvioletter Farbe löslich. Durch alkoholisches KOH wird das Thioketon entschwefelt und es entsteht das entsprechende *Sauerstoffketon*, weifse Nadeln, Schmelzp. 183 bis 184°. Durch Erhitzen mit reducirtem Kupferpulver wird das Thioketon in das bei 257° schmelzende *Tetraphenyläthylenderivat* (II) übergeführt:



Analog wurden dargestellt das *Thioketon des o-Chlorphenetols*, dunkelgrüne Nadeln, Schmelzp. 141 bis 142°, das entsprechende *Sauerstoffketon*, weifse Nadeln, Schmelzp. 122 bis 123°, und das entsprechende *Aethylenderivat*, Schmelzp. 258 bis 259°. Ebenso wurden bereitet *o-Bromanisol*, Siedep. 208 bis 209°, dessen *Thioketon*, dunkelgrüne Nadeln, Schmelzp. 189 bis 190°, löslich in siedendem Alkohol mit blauer Farbe, und das entsprechende *Sauerstoffketon*, Schmelzp. 180 bis 181°. — Das von Rosenberg dargestellte Thioketon des Phenylnormalpropyläthers, Schmelzp. 108 bis 109°, wird durch Erhitzen mit Kupferpulver in das entsprechende *Tetraphenyläthylenderivat*, feine Nadeln, Schmelzp. 139 bis 140°, übergeführt. Daneben entsteht das Sauerstoffketon, in breiten Blättchen krystallisirend. Dieselbe Reaction liefert aus dem Thioderivate des Michler'schen Ketons diamantglänzende Krystalle des entsprechenden *Aethylenderivates*, Schmelzp. 310 bis 315°. — Durch Reduction mit Natrium und Alkohol kann das *Aethylenderivat des Phenetols*, Schmelzp. 121 bis 122°, zum Theil in das entsprechende *Aethanderivat* umgewandelt werden. Dasselbe bildet Nadeln aus Eisessig, Schmelzp. 163 bis 164°, und ist

[1]) Nietzki, Ann. Chem. 215, 134; Hesse, JB. f. 1880, S. 657. — [2]) Inaug.-Diss., Rostock 1895; Ref.: Chem. Centr. 67, II, 663.

unlöslich in siedendem Alkohol. Die halogenfreien Aethylenderivate dieser Reihe werden durch Bleisuperoxyd vorübergehend blau gefärbt, die halogenisirten Verbindungen dagegen nicht. Das blaue Endproduct dieser Reaction ist noch nicht rein dargestellt worden, wohl aber ein *Zwischenproduct*, welches entsteht, wenn auf 2 Mol. des Tetraphenyläthylenderivates vom Anisol 1 Mol. PbO_2 zur Anwendung kommt. Dieses bildet aus siedendem Eisessig helle Krystalle vom Schmelzp. 188 bis 189° und entspricht einem Tetraphenyläthylenoxyd (III). — Bei Verwendung von Kaliumalkoholat entsteht aus Resorcin und Methyljodid zum gröfsten Theile der Resorcindimethyläther, Siedep. 214 bis 220°. Wird dagegen Natriumalkoholat und ein gröfserer Ueberschufs an Methyljodid verwendet und acht Stunden auf 170 bis 180° erhitzt, so erhält man höher siedende Producte. Nach der Methode von Gattermann und Hartmann konnte die Fraction vom Siedep. 240 bis 250° durch Aluminiumchlorid bei 120° verseift und dabei Methylchlorid und Trimethylresorcin (Mesorcin) erhalten werden. Demnach enthält der bei 240 bis 250° siedende Antheil den *Dimethyläther des Mesorcins* (IV). Mit Brom liefert der Resorcindimethyläther ein *Dibromproduct*, Schmelzp. 141°, mit Bernsteinsäureanhydrid in Gegenwart von Aluminiumchlorid *Dimethoxybenzoylpropionsäure* (V), Schmelzp. 147°, deren *Oxim* bei 161° schmilzt. Sowohl die Säure als auch ihr Oxim gehen beim Erhitzen in blaue Substanzen über, welche wohl ringförmige Condensationsproducte darstellen.



Hr.

Ad. Claus und M. Huth. Zur Kenntnifs der Resorcinketone [1]. — Bei der Acetylirung der Alkyläther des Resorcins (mittelst Acetylchlorid und Aluminiumchlorid unter Schwefelkohlenstoff) entsteht je nach den Versuchsbedingungen das Methylketon entweder des Dialkyläthers, oder des Monalkyläthers, oder des Resorcins. Das so erhaltene Resorcylmethylketon (Analyse, Molekulargröfse in Eisessig nach Raoult gleich 150) schmilzt bei 178°, giebt bei unvollständiger Aetherificirung ein bei 108° schmelzendes Monäthylresorcylmethylketon, bei vollständiger ein

[1]) J. pr. Chem [2] 53, 39—42.

bei 152° schmelzendes Diäthylresorcylmethylketon. Aus Resorcin durch Behandeln mit Eisessig und Chlorzink haben Nencki und Sieber[1]) ein bei 142° schmelzendes Resorcylmethylketon erhalten, dessen Monäthyläther bei 48°, dessen Diäthyläther bei 68 bis 69° schmilzt. Dieser Diäthyläther ist identisch mit dem aus Resorcindiäthyläther, Acetylchlorid und Aluminiumchlorid entstehenden Diäthylresorcylmethylketon, während das aus diesen Agentien entstehende Monäthylresorcylmethylketon bei 108° schmilzt. Die vollständige Entätherung beider isomerer Diäthyläther durch Erhitzen mit Aluminiumchlorid liefs sich nicht erreichen, dagegen führte die partielle aus dem bei 68 bis 69° schmelzenden Diäthyläther zu dem bei 48° schmelzenden Monäthyläther, während der Diäthyläther (152°) in Monäthyläther (108°) überging. Verfasser erklären diese Thatsache durch die Annahme, „dafs die Ketonisirung, d. h. die Einführung des Acetyl- (oder sonstigen Säure-) Restes für Wasserstoff an verschiedenen Stellen stattfindet, je nachdem mit dieser Reaction zugleich noch eine (partielle oder totale) Entätherung des Resorcinäthers verbunden ist oder nicht“. Die Oxime der beiden isomeren Resorcylmethylketone, Schmelzp. 142 und 178°, haben die bezüglichen Schmelzp. 202° (unter Zersetzung) und 223 bis 225° (unter Zersetzung); die Oxime der correspondirenden Diäthyläther schmelzen bei 122 bezw. 240° (unter Zersetzung). Nach Versuchen von Behn wurden auch die Dialkyläther des Hydrochinons beim Ketonisiren mit obengenannten Agentien leicht ganz oder partiell entalkylirt. Die entstehenden Verbindungen sind identisch mit dem von Nencki und Schmidt[2]) aus Hydrochinon mittelst Eisessig und Chlorzink erhaltenen Hydrochinonmethylketon (Schmelzp. 202°) und dessen Aetherderivaten. *Stl.*

Chinone.

Louis Liebmann. Ueber die Elektrolyse von Hydrochinon[3]). — Aus einer mehr oder weniger concentrirten (mit etwas von einer leitenden Substanz versetzten) wässerigen Hydrochinonlösung wurde sehr reines Chinhydron sowohl mittelst Gleichstrom, dessen Dichte an der Anode noch keine Sauerstoffentwickelung bewirkte, als auch durch Wechselstrom (5400 Wechsel in der

---

[1]) J. pr. Chem. [2] 23, 127. — [2]) Daselbst, S. 546. — [3]) Zeitschr. Elektrochem. 2, 497—499.

Minute, 120 Volt) erhalten. Im ersten Fall war die Ausbeute quantitativ, im zweiten, in welchem natürlich das Chinhydron an beiden Elektroden erschien, eine sehr gute, bis zu 10 Amp., bei zum Theil sehr hohen Stromdichten. (Die Zumischung einer wässerigen Lösung rothen Blutlaugensalzes ergab ohne Elektrolyse nahezu die gleiche Ausbeute.) Auf Zusatz eines Nitrats oder weniger Tropfen Salpetersäure bildete sich in sehr geringer Menge Chinon. Es mifslang, elektrolytisch erhaltenes Anilinschwarz durch Elektrolyse weiter zu Chinon zu oxydiren[1]). *Sch.*

Ch. Astre[2]) studirte die *peroxydirten Kaliumverbindungen des Benzochinons.* — *Benzochinondikaliumperoxyd*, $C_6O_6K_2$, bildet sich als schwarze, krystalline, sehr hygroskopische Substanz beim Durchleiten von trockenem Sauerstoff durch eine alkoholische Auflösung von 1 Mol. Chinon[3]) mit ca. 3 Mol. Aetzkali bei 70 bis 75° während acht bis zehn Stunden. Durch Auflösen der Substanz in Wasser und Hinzufügen von Alkohol bis zu einer Alkoholstärke von 70° entsteht das *Benzochinonmonokaliumperoxyd*, C_6O_6HK, ebenfalls ein schwarzer Körper. Um letzteres direct zu erhalten, löst man Chinon in verdünntem Aetzkali, behandelt bei 80° mit Sauerstoff und fällt schliefslich mit Alkohol. Die Lösungen beider Salze in Wasser geben beim Ansäuern schwarze Niederschläge. *Sm.*

Derselbe[4]) stellte die *Chinon-o-aminobenzoësäure*, $C_6H_3O_2-NHC_6H_4CO_2H$, dar. — Die braune, alkoholische Lösung, welche bei der Herstellung der in Essigäther unlöslichen Chinon-di-o-aminobenzoësäure nach der Abscheidung dieser Säure resultirt, hinterläfst beim Eindunsten einen schwarzen, in Essigäther leicht löslichen Rückstand. Mit Hülfe von Pottaschelösung 1 : 10 und Wiederausfällen etc. reinigt man den Rückstand und erhält so einen schwarzen Körper von der oben angegebenen Zusammensetzung. — Die homologen Aminosäuren liefern die gleiche Reaction. *Sm.*

Derselbe[5]) untersuchte auch die *Einwirkung der o-Aminobenzoësäure auf Trichlorchinon.* — 6,345 g (3 Mol.) Trichlorchinon, gelöst in 90 ccm eines Gemenges gleicher Theile Alkohol und Essigäther, werden mit 2,74 g (2 Mol.) o-Aminobenzoësäure, gelöst in 30 ccm des gleichen Gemisches, sechs Stunden im Wasserbade auf 70 bis 80° erhitzt. Aus der sich violett färbenden Flüssigkeit haben sich reichlich Kryställchen abgeschieden, die lange Zeit

[1]) Vgl. JB. f. 1893, S. 70. — [2]) Bull. soc. chim. 15/16 [7], 460. — [3]) *Hydrochinon* verhält sich unter denselben Bedingungen ebenso. — [4]) Bull. soc. chim. 15/16 (16/17), 1025. — [5]) Daselbst, S. 1027.

mit dem Gemisch gewaschen werden und sich als *Dichlorchinon-di-o-aminobenzoësäure*, $C_6Cl_2O_2(NHC_6H_4CO_2H)_2$, erwiesen. Dieser Körper wird gegen 300° weich, liefert bei 320° unter Zersetzung ein blaues Sublimat, ist ziemlich löslich in Alkohol, Essigäther, wenig in Wasser und Aether, gar nicht in Chloroform, Benzol, Ligroin. Schwefelsäure löst hellroth, durch Wasser werden braungrüne Flocken abgeschieden. *Sm.*

Mit H. Stévignon studirte Ch. Astre[1]) ferner die *Einwirkung der o-Aminozimmtsäure auf das Trichlorchinon.* — Durch 24 stündiges Erhitzen der beiden Componenten unter den vorbeschriebenen Bedingungen resultirte die *Dichlorchinon-di-o-aminozimmtsäure*, $C_6Cl_2O_2(NHC_6H_4-CH=CH-CO_2H)_2$, ein amorphes Pulver, das sich vor dem Schmelzen zersetzt, in den gewöhnlichen Lösungsmitteln unlöslich ist und sich in Schwefelsäure violettroth auflöst. Die violette Mutterlauge enthält *Trichlorchinon-o-aminozimmtsäure*, $C_6Cl_3O_2(NHC_6H_4-CH=CH-CO_2H)$, ein schwarzes Pulver, das bei 55° weich wird. Der Körper löst sich in den gewöhnlichen Lösungsmitteln, nicht in Wasser, Benzol, Ligroin. — Werden die beiden Componenten statt mit Essigätheralkohol mit Eisessig erhitzt, so erhält man die gleiche *Säure*, $C_6Cl_2O_2(NHC_6H_4-CH=CH-CO_2H)_2$; aber in der Mutterlauge findet sich jetzt *Dichlorchinon-di-o-aminozimmtsäure-o-imidozimmtsäure*, $C_6Cl_2[N-C_6H_4-CH=CH-CO_2H, O(NH-C_6H_4-CH=CH-CO_2H)_2]$. Diese Säure ist ein braunrothes Pulver, unlöslich in Wasser, Benzol, Ligroin, Chloroform u. s. f., löslich in Alkohol, Aether, Essigäther, Essigsäure, Schwefelsäure etc. *Sm.*

J. Leicester. Ein neuer blauer Farbstoff aus Chinon[2]). — Das beim Erhitzen von *Benzochinon*, $C_6H_4O_2$, in Eisessiglösung mit o-Nitroanilin, $C_6H_4(NO_2)NH_2$, entstehende, bei 305° schmelzende *Dinitrodianilidochinon*, $C_6H_2O_2(NHC_6H_4NO_2)_2$, giebt bei der Reduction mit alkoholischem Schwefelammonium einen *Körper* von der Formel $C_{18}H_{10}N_4O_2$, welcher ein dunkelgrünes Pulver darstellt, in Essigsäure sich mit intensiv blauer Farbe löst und in dieser Lösung Seide und Wolle leicht färbt. Die Lösung erscheint auf Zusatz von verdünnter Schwefelsäure im durchfallenden Lichte tief blau, im reflectirten Lichte dunkelroth gefärbt. *Wt.*

L. Rügheimer und M. Hankel[3]) berichteten über *Durochinon und die Einwirkung der Aminbasen auf Chinon.* — Das Durochinon wurde nach dem Vorgange von Nef[4]) dargestellt,

[1]) Bull. soc. chim. 15/16 (16/17), 1029. — [2]) Chem. News 74, 236. — [3]) Ber. 29, 2171. — [4]) Ann. Chem. 237, 5; J. pr. Chem. 51, 538.

jedoch dessen Methode etwas modificirt. Man leitete durch Pseudocumol (300 g), das mit einem Fünftel seines Gewichtes Aluminiumchlorid versetzt worden, unter Erwärmen auf dem Wasserbade zehn Stunden lang einen sehr kräftigen Strom von trockenem Chlormethyl; das entweichende Gas streicht durch eine 5 cm hohe Schicht Quecksilber. Man versetzt das Product mit Wasser, nimmt mit Aether auf, wäscht mehrmals mit Salzsäure, trocknet mit Chlorkalium und fractionirt. Von dem nach dreimaliger Destillation zwischen 180 bis 220° siedendem Antheil[1]) werden je 50 g in 600 g rothe, rauchende Salpetersäure von mindestens 1,52 spec. Gew. nach und nach eingetragen; nur bei allzu heftiger Reaction ist Abkühlen nothwendig[2]). Zur Abscheidung des Nitrokörpers trägt man in Wasser ein; Ausbeute 350 g Nitroproduct aus 250 g Kohlenwasserstoff. Man reducirt mit Zinnchlorür (450 g des krystallisirten Salzes), gelöst in 500 ccm concentrirter Salzsäure vom spec. Gew. 1,19, unter Zusatz von 200 ccm Alkohol; in diese Lösung werden 50 g des Nitrokörpers eingetragen. Beim Erkalten der zur Vollendung der Reaction erhitzten Flüssigkeit scheidet sich ein Zinndoppelsalz des Reactionsproductes ab. Letzteres wird durch überschüssige Natronlauge zersetzt und die gelbliche resp. grünliche Ausscheidung wiederholt mit Aether durchgeschüttelt. Dem abgetrennten Aether entzieht man die Base mit Salzsäure. Die so erhaltenen salzsauren Lösungen befreit man durch Erwärmen vom aufgenommenen Aether und klärt eventuell die Flüssigkeit durch Filtration, worauf man mit Eisenchlorid bei gewöhnlicher Temperatur oxydirt. Der von der Flüssigkeit getrennte hellbraune Niederschlag wird an der Luft getrocknet und dann mit Aether extrahirt. Beim Verdunsten des Aethers hinterbleibt das reine *Durochinon;* Ausbeute etwa 30 g Chinon aus 300 g Pseudocumol. — Erhitzt man das Durochinon mit überschüssigem *Anilin* im Rohr sechs Stunden auf 220°, so resultirt nach dem Erkalten eine dunkelbraune, mit bräunlichen Nadeln durchsetzte Flüssigkeit. Zu derselben fügt man Aether, filtrirt die abgeschiedenen Krystalle und wäscht mit etwas Aether aus. Die so erhaltenen Krystalle sind *Durohydrochinon*, $C_{10}H_{14}O_2$; ihre schwach bräunliche Färbung rührt wohl von einer geringen Verunreinigung durch das Chinon her. Während es demnach sehr leicht gelingt, den einen bei der Einwirkung von Anilin auf Durochinon entstehenden Körper zu gewinnen, konnte hingegen

---

[1]) Vgl. O. Jacobsen, Ber. 14, 2629. — [2]) Vgl. Jannasch u. Fittig, JB. f. 1870, S. 537—538; Nef, l. c.; Ber. 28, 967.

ein zu erwartendes stickstoffhaltiges Product[1]) nicht mit den Kriterien der Reinheit isolirt werden. Doch liefs sich constatiren, dafs bei dieser Reaction gerade die Hälfte des Chinons und nicht mehr durch Anilin in Hydrochinon überführbar ist. Die direct erhaltenen bräunlichen Krystalle des Durohydrochinons schmolzen um 200°; durch Umkrystallisiren aus heifsem Benzol schwand ihre Färbung mehr und mehr, wobei ihr Schmelzpunkt auf 210 bis 224° stieg; Nef giebt den Schmelzpunkt zu 210° und v. Pechmann zu 220° an. Erhitzen des Durohydrochinons mit Essigsäureanhydrid unter Rückflufs führt zu dem *Durohydrochinondiacetat*, $C_6(CH_3)_4(OCOCH_3)_2$, farblose, feine Nadeln (aus heifsem Alkohol) vom Schmelzp. 202 bis 203°. Mit Propionsäureanhydrid entsteht *Durohydrochinondipropionat*, $C_6(CH_3)_4(OCOC_2H_5)_2$, welches aus Alkohol mit Hülfe von Thierkohle umkrystallisirt wird; Schmelzp. 138,5 bis 139,5°. *Sm.*

Dieselben[2]) haben auch das *Didurochinon* dargestellt. — Durochinon wird in alkoholischer Lösung durch Alkalien in *Didurochinon*, $C_{20}H_{24}O_4$ = [=C(CH$_3$)–CO–C(CH$_3$)=C(CH$_3$)–CO –C(CH$_3$)=] [–C(OH)–C(CH$_3$)=C(CH$_3$)–CO–C(CH$_3$)=C(CH$_3$)–], übergeführt. 5- bis 10 proc. alkoholisches Kali löst Durochinon nach und nach auf; bei Anwendung gröfserer Mengen von Alkali mufs das Product aus der dunkelvioletten Lösung durch Eintragen in Salzsäure abgeschieden werden; verwendet man jedoch nur etwa die 20 fache Gewichtsmenge der Kalilösung, dann krystallisirt während des Stehens ein Theil des Dichinons aus; dieser Antheil ist nach dem Waschen mit Alkohol sofort rein. Die Umwandlung des Chinons in sein Polymeres geht zwar beim Erwärmen rascher vor sich, doch ist das Product um so unreiner. Aus Alkohol und Benzol, in welchen das Didurochinon kalt ziemlich schwer sich löst, krystallisirt dasselbe in Form gelber Nädelchen vom Schmelzp. 202 bis 203°. Die Molekulargewichtsbestimmung nach der Siedemethode im Beckmann'schen Apparat ergab: 324, 281, 306, 325, 338 statt 328 (Theorie). In alkoholischem Kali löst sich Didurochinon leicht mit violetter Farbe; beim Eingiefsen einer solchen Lösung in Wasser scheidet es sich als dunkel schmutziggrün gefärbter Niederschlag ab, der beim Trocknen die gelbe Farbe annimmt. Didurochinon wird durch zweistündiges Erhitzen mit salzsäurehaltigem Alkohol auf 100°

[1]) Durch Ausschütteln der eisenchloridhaltigen Flüssigkeit mit Aether kann noch eine kleine Menge unreineren Materials gewonnen werden. — [2]) Ber. 29, 2176.

nicht, durch gleichlang dauerndes Erhitzen mit alkoholischem Kali nur wenig verändert. Schwefelsäure löst Didurochinon unter Braunfärbung; jedoch scheidet sich nach 22 stündigem Stehen beim Eingiefsen in Wasser der Körper in wenig verändertem Zustande wieder ab; durch Erhitzen mit Schwefelsäure auf 100° tritt tiefer gehende Zersetzung ein. Beim Erwärmen mit Schwefelsäure und dem halben Gewicht derselben an Eisessig auf 100° schienen kleine Mengen Acetyldidurochinon sich zu bilden. Eine Wasserabspaltung konnte also nicht bewirkt werden. Beim Destilliren liefert Didurochinon wieder das *einfache* Chinon, indem etwas Kohle zurückbleibt. Das Didurochinon hat schon von Pechmann in Händen gehabt [1]). — *Aethyldidurochinon*, $C_{20}H_{23}O_3 . OC_2H_5$, entsteht durch zweistündiges Erhitzen der alkalisch-alkoholischen Lösung des Didurochinons mit einem grofsen Ueberschufs von Jodäthyl auf 100°. Aus dem Reactionsproduct scheidet Wasser das überschüssige Jodäthyl ab; die wässerige Lösung verdampft man auf dem Wasserbade und krystallisirt den Rückstand aus Alkohol, wobei gelbe Nadeln des Körpers vom Schmelzp. 128 bis 130° resultiren. Die Molekulargewichtsbestimmung nach der Siedemethode im Beckmann'schen Apparat ergab: 320, 338, 396 statt 356 (Theorie). Beim Erhitzen mit Essigsäureanhydrid findet bei 190° noch keine Einwirkung statt, bei 240° Zersetzung unter Verkohlen. Reduction mit Zinkstaub und warmem Eisessig führt zu *Durohydrochinon*, das sowohl durch die Oxydation seiner Lösung an der Luft, als auch durch Bildung des zwischen 202 bis 203° schmelzenden *Acetylderivates* [2]) erkannt wurde. — *Methyldidurochinon*, $C_{20}H_{23}O_3 . OCH_3$, durch Erhitzen der Lösung von Durochinon in methylalkoholischem Kali mit Jodmethyl dargestellt, krystallisirt aus heifsem Alkohol in kleinen, gelben Nadeln vom Schmelzp. 126°. — *Propyldidurochinon*, $C_{20}H_{23}O_3 . OC_3H_7$, wird unter Anwendung von Propylalkohol und Propyljodid erhalten; gelbe Nädelchen vom Schmelzp. 116°. — *Acetyldidurochinon*, $C_{20}H_{23}O_3 . OCOCH_3$, gewinnt man durch dreistündiges Erhitzen von Didurochinon mit Essigsäureanhydrid unter Rückflufs. Aus Alkohol krystallisirt es in hellgelben Nadeln, und zwar mit 1 Mol. des Lösungsmittels; durch Erhitzen auf dem Wasserbade oder im Trockenschranke auf 120° entweicht $1/2$ Mol. des Krystallalkohols. Lufttrocken schmilzt die Substanz bei 128 bis 132°, nach dem Trocknen auf dem Wasserbade bei 133 bis 134°. Auch aus Benzol krystallisirt das Acetyldidurochinon mit 1 Mol. des

---

[1]) JB. f. 1886, *Diketone*. — [2]) Siehe vorstehendes Referat.

Lösungsmittels; so schmilzt der Körper zwischen 97 bis 100°, nach dem Trocknen auf dem Wasserbade hingegen bei etwa 132°. Alkoholisches Kali regenerirt in der Wärme das Didurochinon. — *Benzoyldidurochinon*, $C_{20}H_{23}O . OCOC_6H_5$, bildet sich neben Benzoësäuremethyläther, wenn man in die Lösung des Dichinons in methylalkoholischem Kali unter Schütteln so lange Benzoylchlorid allmählich einträgt, bis die Lösung dauernd sauer reagirt. Das durch Wasser abgeschiedene Oel wird zur Entfernung des Benzoësäureäthers erhitzt und der Rückstand nochmals aus Alkohol umkrystallisirt. Der Körper schmilzt nach vorherigem Sintern zwischen 140 bis 142°. — Erhitzt man Didurochinon mit Zinkstaub und Eisessig, so tritt bald Entfärbung ein. Wasser fällt einen farblosen, oberhalb 200° schmelzenden Körper aus, der mit Hülfe seines Acetats und Propionats [1]) als *Durohydrochinon* identificirt werden konnte. In alkoholischer Lösung kann jedoch Didurochinon vermittelst *Aluminiumamalgam* [2]) ohne Zerfall reducirt werden. Aus der rasch entfärbten Lösung schlägt Wasser einen farblosen krystallinen Körper nieder, der aber an der Luft sehr schnell wieder zu Didurochinon oxydirt wird. Es wurde nun ein Apparat construirt, um das Reductionsproduct unter Luftabschlufs in einer Kohlensäureatmosphäre herzustellen; dasselbe wurde alsbald nach dem Abdestilliren des Alkohols mit Essigsäureanhydrid übergossen und — immer unter Luftabschlufs — damit drei Stunden am Rückflufskühler erhitzt. Nach Entfernen des überschüssigen Anhydrids hinterbleiben aus heifsem Alkohol schwach gelbe Nadeln vom Schmelzp. 153° eines *Dihydrodidurochinonmonoacetats*, $C_{22}H_{28}O_3$, wahrscheinlich $= C_6(CH_3)_3O_2 . CH_2 . C(OH):[C(CH_3):C(CH_3)]_2:CHOCOCH_3$. Erhitzt man das unter Luftabschlufs erhaltene Reductionsproduct mit Essigsäureanhydrid und wasserfreiem Natriumacetat, so resultirt ein zwischen 235 bis 238° schmelzender farbloser Körper, vermuthlich das tetraacetylirte Tetrahydrodurochinon. Jedenfalls leitet sich derselbe nicht von dem Dihydrodidurochinon ab, denn der Körper entsteht nicht beim Erhitzen des Monoacetylderivates des Dihydrochinons mit Essigsäureanhydrid und wasserfreiem Nrtriumacetat. Nach Obigem entspricht die Bildung des Didurochinons der ersten Phase einer Ketoncondensation. *Sm.*

F. Kehrmann und M. Hertz [3]) untersuchten den *Einflufs der Substituenten auf die Oximbildung der Chinone.* — Das *Oxim*

---

[1]) Vgl. auch vorst. Referat. — [2]) Vgl. H. Wislicenus, Ber. 28, 1323. — [3]) Ber. 29, 1415.

des Oxynaphtochinonimids, $C_{10}H_8N_2O_2$, entsteht beim Versetzen einer Lösung des Imids (1 Mol.) in überschüssiger, kalter, verdünnter Natronlauge mit $1^1/_2$ Mol. Hydroxylaminchlorhydrat. Wird nach einer Viertelstunde mit verdünnter Essigsäure angesäuert, so fällt das Oxim theilweise als *ziegelrothe* Nädelchen aus. Beim Erhitzen tritt anfangs Lösung ein, jedoch bald scheiden sich während des Siedens *gelbe* Nädelchen einer anderen Modification des Oxims ab; aus heifsem Alkohol krystallisiren diese seideglänzend hellgelb und schmelzen gegen 200° unter Zersetzung. Die gelben Nädelchen lösen sich in kalter, verdünnter Natronlauge nur sehr langsam, schneller beim Erwärmen mit gelber Farbe. Auf Zusatz von Essigsäure färbt sich die Lösung ziegelroth und bei genügender Concentration erscheinen wieder die ziegelrothen Nadeln, die ihrerseits sich spielend leicht in kalter Natronlauge lösen. Durch Kochen mit Wasser gehen sie mit rother Farbe in Lösung; letztere wird aber rasch gelb, indem sich die gelbe Form ausscheidet. Wahrscheinlich liegt hier Wasserstoffisomerie vor im Sinne der Formeln:

I. C_6H_4=[—C(NOH)—C(OH)=CH—C(NH)—], Alkali — stabil, und
II. C_6H_4=[—C(NOH)—CO—CH=C(NH)$_2$—], Säure — stabil [1]).

— Das *Chlorhydrat des 1,4-Diamino-2-naphtols*, $C_{10}H_{12}N_2OCl_2$, bildet sich beim Erwärmen des Oxynaphtochinonimidoxims in alkoholischer Suspension mit einem kleinen Ueberschufs von Zinnchlorür und ziemlich viel Salzsäure. Die Flüssigkeit erstarrt bald zu einem dicken Brei farbloser Nadeln. Zur Reinigung wird das Chlorhydrat aus seiner wässerigen Lösung vermittelst Salzsäure gefällt; man erhält so zolllange, farblose Nadeln, die sich nach längerer Zeit violett färben. Auch ihre Lösung in Wasser färbt sich durch Oxydation violett. Beim Durchleiten von Luft durch eine mit Ammoncarbonat schwach alkalisch gemachte Lösung des Chlorhydrats fallen gelbbraune Nadeln des *2-Oxy-1,4-naphtochinondiimids*, $C_{10}H_{18}N_2O$ = C_6H_4=[-C(NH)-C(OH)=CH-C(NH)-]. Durch Erwärmen mit Zinnchlorür und Salzsäure geht dasselbe wieder in das Diaminonaphtol über. Die gelbe alkoholische Lösung wird beim Kochen roth und läfst während

[1]) Es wird die Vermuthung ausgesprochen, dafs sich F. Henrich's, Ber. 29, 989, gelbe und rothe Modificationen des *Nitrosoorcins*, in ähnlicher Weise durch die Formeln:

I. [—C(NOH)—C(OH)=CH—CO—CH=C(CH$_3$)—] und
II. [—C(NOH)—CO—CH=C(OH)—CH=C(CH$_3$)—]

unterscheiden.

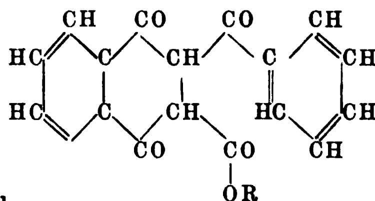
des Erkaltens Oxynaphtochinonimid auskrystallisiren. Der Körper ist verschieden von dem isomeren 2-Amino-1,4-naphtochinonimid, da ihn ferner verdünnte Salzsäure unter Abspaltung von Ammoniak in Oxynaphtochinonimid verwandelt, während jenes mit Säuren recht beständige Salze liefert. Erwärmen des Chlorhydrats vom 1,4-Diamino-2-naphtol mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat führt dasselbe über in *1,4-Diacetamino-2-naphtol*, $C_{14}H_{14}N_2O_3 = C_6H_4{=}[-C(NH{-}COCH_3){=}C(OH){-}CH{=}C(NH{-}CO{-}CH_3){-}]$, farblose, körnige Krystalle (aus Eisessig), die zwischen 250 bis 260° unter Zersetzung schmelzen. Der Körper löst sich in verdünnter Natronlauge farblos und wird durch Säuren unverändert wieder abgeschieden. — Das *Oxim des 2-Amino-1,4-naphtochinons*, $C_{10}H_8N_2O_2 = C_6H_4{=}[-C(NOH){-}C(NH_2){=}CH{-}CO{-}]$ [1]), wird erhalten auf Znsatz von Natronlauge zu einer alkoholischen Suspension des Chinons mit 2 Mol. Hydroxylaminchlorhydrat bis zur stark alkalischen Reaction. Nach einer Stunde säuert man mit Essigsäure an und krystallisirt die fast völlig ausfallenden hellgelben Nadeln des Oxims aus Alkohol. Letztere zersetzen sich zwischen 220 bis 230°. Die Constitution des Oxims folgt aus dessen Reduction mit Zinnchlorür und Salzsäure in alkoholischer Lösung, indem hierbei das *Chlorhydrat des 1-Amino-2,4-dioxynaphtalins* [2]) gebildet wird; dieses identificirte man durch sein Verhalten bei der Oxydation, sowie durch die Eigenschaften seines Triacetylderivates. *Sm.*

Ludwig Knorr [3]) machte *Studien über Tautomerie. — Dibenzoylbernsteinsäuredoppelanhydrid*, $C_{18}H_{10}O_4$, wird dargestellt durch kurzes Erhitzen (zwei bis drei Minuten) von je 5 g Dibenzoylbernsteinsäureester (Schmelzp. 128 bis 130°) im Reagensrohre auf 280°. Sobald die Masse sich auf 100° abgekühlt hat, setzt man einige Cubikcentimeter Alkohol zu und kocht aus. Die gelbrothen Blättchen des resultirenden Chinons, $C_{18}H_{10}O_4$, schmelzen nach dem Umkrystallisiren aus heifsem Acetessigäther zwischen 288 bis 289°. Aus 300 g Dibenzoylbernsteinsäureester konnten so 40 g des Chinons gewonnen werden; 60 g des Esters wurden

---

[1]) Es wurde also das zum Amino in o-Stellung befindliche Chinonsauerstoffatom durch die Oximgruppe ersetzt, während bei der Einwirkung von Hydroxylaminchlorhydrat in saurer alkoholischer Lösung auf das Acetylderivat desselben Chinons ein *Oxim*, $C_6H_4{=}[-CO{-}C(NH{-}COCH_3){=}CH{-}C(NOH){-}]$, sich bildet. — [2]) Eigenthümlicher Weise wird demnach bei der Reduction der Oximgruppe zugleich die in Stellung „2" befindliche Aminogruppe gegen Hydroxyl ausgetauscht. — [3]) Ann. Chem. 293 [1 und 2], 110—120.

unverändert zurück gewonnen; zugleich entstanden 4 g eines *Zwischenproductes.* Das Chinon sublimirt unzersetzt; in Alkalien unlöslich, löst es sich in concentrirter Schwefelsäure purpurroth, wahrscheinlich unter Bildung einer Sulfosäure. Das Chinon entsteht auch aus dem γ-Dibenzoylbernsteinsäureester vom Schmelzp. 72 bis 74°, ebenso aus dem α-Ester, ein Oel, das sich in der Wärme in β- und γ-Ester umlagert. Die Bildung des gelben, sublimirenden Chinons kann also zur Erkennung dieser drei Ester dienen. Concentrirtes, wässeriges Ammoniak führt das Chinon bei 100° über in die *Verbindung* $C_{18}H_{13}NO_4$, gelbe, rhombische Säulen vom Schmelzp. 202 bis 203°, löslich in Ammoniak, durch Salzsäure daraus abscheidbar, löslich ferner in Alkohol, Eisessig, Aether und Alkalien. Die ammoniakalische Lösung reducirt Silberlösung schon in der Kälte; deshalb ist die Verbindung wahrscheinlich ein Hydrochinon. Zinkstaub und Essigsäure verwandeln das Chinon in eine amorphe, weifse Substanz vom Schmelzp. 138 bis 150°, löslich in Alkalien, ammoniakalische Silberlösung reducirend. Einwirkung von Salpetrigsäuregas auf eine Suspension des Chinons in Eisessig ergab eine weifse, bei 60° sich zersetzende *Verbindung*, $2C_{18}H_{10}O_4 . 4HNO_2 . 3C_2H_4O_2$, und in Aether ein *Additionsproduct*, $C_{18}H_{10}O_4 . 2HNO_2$, zwischen 115 und 130° sich zersetzend, das bei weiterer Einwirkung von salpetriger Säure merkwürdiger Weise in *Benzoylbrenztraubensäure*, $C_{10}H_8O_4$, übergeht. — Das oben erwähnte Zwischenproduct (4 g) erwies sich als *Dibenzoylbernsteinsäureanhydrid*, $C_{22}H_{16}O_5$, gelblich weifse, winzige Rhomboëder, die sich bei 190° dunkel färben und zwischen 198 bis 200° unter Gasentwickelung schmelzen. In den gewöhnlichen Lösungsmitteln löst sich der Körper nur wenig mit grüner Fluorescenz; zum Umkrystallisiren dient Amylalkohol. Knorr hält folgende Constitution:

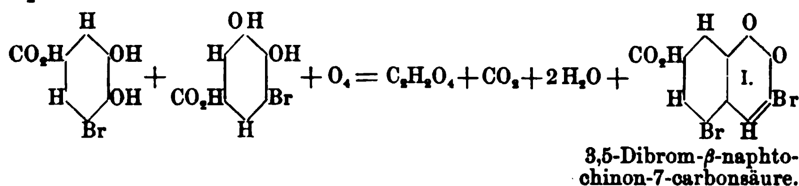


für wahrscheinlich. *Sm.*

Th. Zincke und Br. Francke. Ueber die Einwirkung von Salpetersäure auf Bromprotocatechusäure. Ueberführung in 3,5-Dibrom-β-naphtochinon-7-carbonsäure [1]). — Aus der durch directe

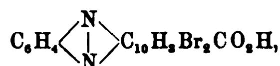
[1]) Ann. Chem. **293**, 120—175.

Substitution leicht darstellbaren Monobromprotocatechusäure, $C_6H_2(CO_2H)(OH)(OH)Br$[1.3.4.5], sollte bei Einwirkung von Salpetersäure die Entstehung einer Brom-o-benzochinoncarbonsäure erwartet werden, indessen verläuft die Oxydation in anderem Sinne, zwar auch unter Bildung eines o-Chinonderivates, welches jedoch der Naphtalinreihe angehört. Zwei Molekeln Bromprotocatechusäure treten unter Abspaltung von CO_2H und C_2 zusammen:

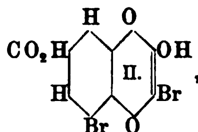


3,5-Dibrom-β-naphtochinon-7-carbonsäure.

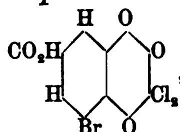
Die Einwirkung der Salpetersäure ist sehr stürmisch und die Bildung der Säure I. ist nicht glatt. Die Ausbeute beträgt, wenn in Mengen von 2 g gearbeitet wird, nur 35 bis 36 Proc. der nach obiger Gleichung berechneten, da ein öliges, nicht näher untersuchtes Nebenproduct gebildet und ein Theil der Säure wahrscheinlich völlig verbrannt wird. Die genannte Säure, $C_{11}H_4Br_2O_4$ (I.), löst sich am leichtesten in Aceton, weniger in Alkohol und heifsem Eisessig, schwer in Aether, Chloroform, Benzol, fast gar nicht in Benzin. Aus heifsem Eisessig krystallisirt sie in dunkelrothen Nadeln vom Schmelzp. 253 bis 254°, welche 1 Mol. Krystalleisessig enthalten. Molekulargewicht gef. 377 und 365 (ber. 360). — Durch Zinnchlorür wird die Säure zu *3,5-Dibrom-β-hydronaphtochinon-7-carbonsäure*, $C_{11}H_6Br_2O_4$, reducirt, welche aus heifsem Eisessig sich in gelben, körnigen Aggregaten ausscheidet und mit Acetylchlorid eine *Diacetylverbindung*, $C_{15}H_{10}Br_2O_6$, die in farblosen, bei 239° schmelzenden Schuppen krystallisirt. — o-Phenylendiamin liefert mit der Säure I. die *Dibromnaphtazincarbonsäure*,



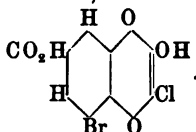
in schmutzig gelben, sehr schwer löslichen Nädelchen, welche von concentrirter Schwefelsäure mit dunkelvioletter, später in Orange übergehender Farbe gelöst werden. Durch Behandeln mit Natronlauge entsteht bei Einwirkung des Luftsauerstoffs, sowohl aus der Dibromnaphtochinonsäure, als aus dem Hydroderivat (hierbei in besserer Ausbeute), die *3,5-Dibromoxynaphtochinon-7-carbonsäure*,



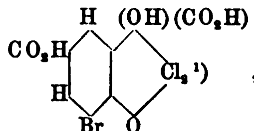
welche sich aus heifsem Eisessig mit 1 Mol. Krystalleisessig in kleinen Nadeln ausscheidet, die gegen 281° unter Aufschäumen schmelzen. Die Säure bildet dunkelrothe, in Wasser schwer lösliche Salze und geht bei Einwirkung von o-Phenylendiamin in *Dibromnaphtenrhodolcarbonsäure*, $C_6H_4:N_2:C_{10}H_2Br_2(OH)(CO_2H)$, über. Letztere bildet dunkelrothe, körnige Aggregate. — Durch Einwirkung von Chlor wird die Säure II. unter Addition von Chlor und Abspaltung von Salzsäure in eine Triketoverbindung übergeführt, welche leicht unter Aufnahme der Elemente einer Molekel Wasser in ein Hydrindenderivat übergeht. — *5-Brom-3-chlor-1,2,4-triketohydronaphtalin-7-carbonsäure*,



entsteht neben der nicht völlig rein zu erhaltenden *Dibromchlortriketohydronophtalincarbonsäure*, wenn die Säure II. bei Gegenwart von Chloroform chlorirt wird, völlig rein jedoch beim Chloriren der weiter unten beschriebenen, in Chloroform suspendirten *Bromchloroxynaphtochinoncarbonsäure*,

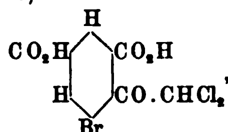


Die Triketocarbonsäure krystallisirt aus Aether in farblosen Nadeln, die gegen 160° zusammensintern, bei höherer Temperatur unter Schäumen schmelzen und 1 Mol. Krystallwasser, welches sehr fest gebunden ist, enthalten. Alle wasserhaltigen Mittel, insbesondere verdünnte Salzsäure oder Sodalösung, führen die Triketoncarbonsäure in *4-Brom-6-carboxyl-2-dichlor-3-ketohydrinden-1-oxycarbonsäure*,

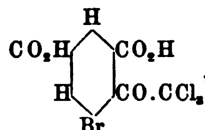


[1]) Die Bezeichnung der Hydrindenderivate ist in derselben Weise durchgeführt wie die der Naphtalinderivate; die Kohlenstoffatome sind fortlaufend

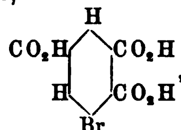
über. Diese krystallisirt aus verdünnter Salzsäure in vierseitigen Tafeln mit 3 Mol. H_2O, aus Salpetersäure (spec. Gew. 1,4) mit 1 Mol. H_2O, wird über 100° wasserfrei, schmilzt bei 160° unter Aufschäumen, verkohlt über 200° und giebt einen *Dimethylester*, $C_9H_3Cl_2BrO_2(CO_2.CH_3)_2$, welcher sich in weifsen, glänzenden Krystallen vom Schmelzp. 168 bis 169° ausscheidet. In salzsaurer Lösung wird die Oxyhydrindencarbonsäure durch Chromsäure zu *4-Brom-6-carboxyl-2-dichlor-1, 3-diketohydrinden* oxydirt, welches aus heifsem Alkohol Krystallkrusten bildet, die gegen 280° unter Rothfärbung und Aufbrausen schmelzen. Der fünfgliedrige Ring des Diketohydrindenderivates wird leicht durch Einwirkung alkalischer Mittel gesprengt. Beim Lösen in Soda entsteht *4-Dichloraceto-5-bromisophtalsäure*,



welche aus Salpetersäure in spitzen, bei 226 bis 227° unter Zersetzung schmelzenden Krystallen erhalten wird. Durch Einwirkung von Chlorkalklösung entsteht die *4-Trichloraceto-5-bromisophtalsäure*,



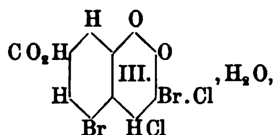
welche aus Salpetersäure in octaëderähnlichen Formen krystallisirt bei 220° sintert und bei 250° zu einem hellgelben Oel schmilzt. Ihr *Dimethylester*, $C_6H_2Br(CO.Cl_3)(CO_2CH_3)_2$, bildet rosettenförmige Krystallaggregate und schmilzt bei 169°. Aus fast allen schon beschriebenen und noch zu beschreibenden Körpern kann die *5-Bromtrimellithsäure*,



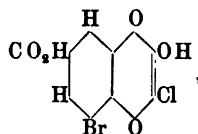
erhalten werden, und zwar aus den eben erwähnten Dicarbonsäuren durch Einwirkung von Alkali, am bequemsten aus der Dibromoxynaphtochinoncarbonsäure durch Oxydation mittelst Permanganat.

numerirt und die im Ringe befindlichen in den graphischen Formeln nicht angegeben.

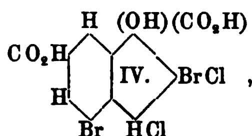
Aus Salpetersäure krystallisirt dieselbe in mikroskopisch kleinen Spiefsen, welche bei etwa 237° schmelzen. Sie bildet mit Methylalkohol und Salzsäure einen *sauren Dimethylester* in Nadeln vom Schmelzp. 130 bis 131°. Aus dem Silbersalz dieses Esters wird mittelst Jodmethyl der *Trimethylester* in warzenförmig angeordneten Nädelchen vom Schmelzp. 110° erhalten. — Die Einwirkung von Chlor auf die Dibrom-β-naphtochinoncarbonsäure (Formel I.) vollzieht sich glatt unter Addition von 2 At. Chlor, womit Uebergang in ein leicht spaltbares Hydronaphtalinderivat verbunden ist. Sowohl die Säure I. als auch ihr oben beschriebenes Hydroderivat gehen, wenn man sie in Eisessig oder Chloroform suspendirt, beim Einleiten von Chlor mit bernsteingelber Farbe in Lösung. Nach dem Verdunsten des Lösungsmittels scheidet Salzsäure die *3, 5-Dibrom-3, 4-dichlor-1, 2-diketohydronaphtalin-7-carbonsäure*,



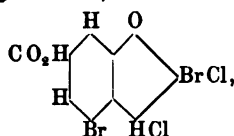
als weifse Masse aus, welche aus salzsäurehaltigem Eisessig oder aus Salpetersäure in rosettenförmig angeordneten Nadeln anschiefst, bei 100° das Krystallwasser verliert und gegen 150° unter langsamer Zersetzung schmilzt. Dieses Chloradditionsproduct verliert schon beim Erhitzen Halogen unter Bildung von Bromchlor-β-naphtochinoncarbonsäure, und wird durch Zinnchlorür zu Bromchlor-β-hydronaphtochinoncarbonsäure reducirt. Die Hydroverbindung ebenso wie die Chinonsäure werden durch die stark verdünnte Natronlauge in *5-Brom-3-chloroxynaphtochinon-7-carbonsäure*,



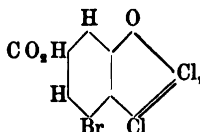
übergeführt. Das schwer lösliche Natriumsalz der Säure scheidet sich in rothen Krystallnädelchen ab. Man stellt die Säure übrigens am vortheilhaftesten aus dem Chloradditionsproduct III. durch Erhitzen mit Eisessig und Schwefelsäure dar. Die Säure schmilzt jenseits 290°; ihre Farbe ist etwas hellgelber als die der oben beschriebenen, entsprechenden Dibromverbindung, der sie in ihrem chemischen Verhalten gleicht. — Aus dem Chloradditionsproduct III. entsteht durch Einwirkung von Soda unter Wasseraufnahme die *2, 4-Dibrom-2, 3-dichlor-6-carboxylhydrinden-1-oxycarbonsäure*,



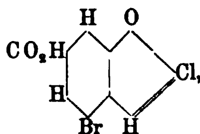
welche aus Eisessig-Salzsäure in dünnen Tafeln krystallisirt, die bei 242° unter Zersetzung schmelzen, in Eisessig durch Chromsäure unter Entwickelung von Kohlensäure zu *2,4-Dibrom-2,3-dichlor-6-carboxyl-1-ketohydrinden*,



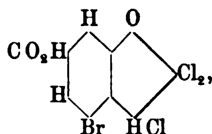
oxydirt wird (aus heifser Salpetersäure feine Nädelchen vom Schmelzp. 205 bis 206°). Letztere Säure wird durch Sodalösung in *4-Brom-2,3-dichlor-6-carboxyl-1-ketoinden*,



übergeführt. Dieses krystallisirt aus Eisessig und giebt mit Anilin ein rothes *Anilid*. Es addirt anscheinend, aber nur schwierig Cl_2. Durch Erhitzen mit Wasser verwandelt sich die Verbindung IV., indem unter Abspaltung von Halogenwasserstoff und Kohlensäure eine innere Oxydation stattfindet in *4-Brom-2-chlor-6-carboxyl-1-ketoinden*,

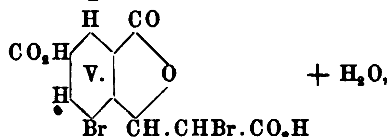


gelbe Blättchen, die bei etwa 250° allmählich verkohlen und Chlor addiren, indem *4-Brom-2,2,3-trichlor-6-carboxyl-1-ketohydrinden*,

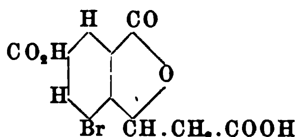


in fast farblosen Blättchen, welche bei 230° schmelzen, entsteht. — Bei Einwirkung von Alkali auf die Dibrom-β-naphtochinoncarbonsäure (I.) entsteht neben der als Hauptproduct auftretenden

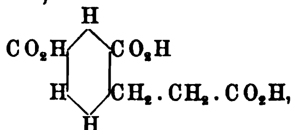
Säure II. das in Wasser leicht lösliche *Lacton der 4-α-Brom-β-oxypropion-5-bromisophtalsäure*,



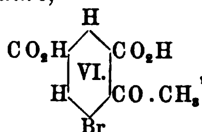
welches sich mit Aether aus der angesäuerten Flüssigkeit ausschütteln läfst, nach Verdunsten desselben als Oel verbleibt, beim Uebergiefsen mit Salpetersäure (spec. Gew. 1,4) zunächst in Lösung geht und sich aus dieser Lösung bei längerem Stehen in hellglänzenden Blättchen ausscheidet, die bei 224° unter Zersetzung schmelzen. Trotzdem die Zusammensetzung der Substanz mit der für die freie Oxysäure geltenden übereinstimmt, ist sie ein Anhydrid, wie die Titration und der *Dimethylester*, $C_9H_4Br_2O_2(CO_2CH_3)_2$, welcher bei 168° schmilzt, beweisen. — Die Lactonsäure geht durch Reduction mittelst Jodwasserstoffsäure und rothem Phosphor über in das *Lacton der 4-β-Oxypropion-5-bromisophtalsäure*,



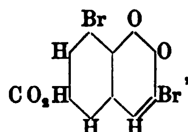
welche aus Salpetersäure in kleinen, farblosen Nadeln krystallisirt, bei 270° Tropfenbildung zeigt, bei 275 bis 276° schmilzt, ein *Baryumsalz*, $C_{11}H_5BrO_6Ba.3H_2O$ (Nädelchen), sowie einen *Dimethylester*, $C_{13}H_{11}BrO_6$ (bei 192° schmelzende Blättchen), liefert. — Durch Natriumamalgam wird die Lactonsäure V. zu *as-Propionisophtalsäure*,



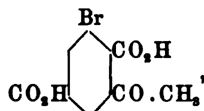
reducirt, welche aus Eisessig und Salpetersäure in farblosen Körnern sich ausscheidet und bei 265 bis 266° schmilzt. Durch Kochen mit Barythydrat entsteht aus der Lactonsäure V. die *4-Aceto-5-bromisophtalsäure*,



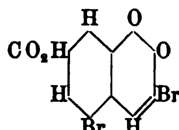
welche aus Wasser in spitzen Krystallen gewonnen wird, die bei 224 bis 225° schmelzen. Für die endgültige Feststellung der Constitution fast aller in vorliegender Arbeit beschriebenen Körper war die Esterification dieser Säure von entscheidender Bedeutung. Dieselbe lieferte, in methylalkoholischer Lösung bei Eiskühlung mit Salzsäuregas behandelt, quantitativ einen *Dimethylester*, $C_{12}H_{11}BrO_5$, in rosettenförmig angeordneten Krystallnädelchen, die bei 114 bis 115° schmelzen. Die Entstehung dieses neutralen Esters ist nach dem von V. Meyer aufgestellten Gesetze der Veresterung nur möglich, wenn keine der beiden Carboxylgruppen diorthosubstituirt ist. Nur bei Annahme der Constitutionsformel:



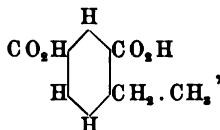
für die Säure I. wäre aber die Entstehung einer Acetobrom*terephtal*säure,



möglich. Es ist also die eingangs angenommene Constitutionsformel der Säure I.:



erwiesen. — Durch Natriumamalgam wird die Säure VI. zu *as-Aethylisophtalsäure*



reducirt, welche sich aus heifsem Wasser als feinkörniges Pulver ausscheidet, das bei 266 bis 267° unter Braunfärbung schmilzt. Der Arbeit ist eine Tabelle beigefügt, durch welche die Uebergänge der zahlreichen beschriebenen Verbindungen in einander veranschaulicht werden. *Hr.*

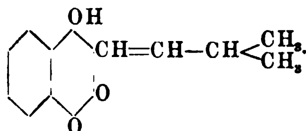
A. Oesinger u. Co.[1]) in Strafsburg i. E. beschrieben ein *Verfahren zur Darstellung von Naphtazarin* durch Oxydation des

[1]) D. R.-P. Nr. 84892 v. 20. April 1895; Ber. 29, Ref. 204.

α-Dinitronaphtalins in Gegenwart poröser Körper, wie Kieselguhr und Thierkohle, in Schwefelsäurelösung. Die Reaction tritt schon beim Stehenlassen einer mit solchen porösen Körpern vermischten Lösung von α-Dinitronaphtalin in schwach rauchender Schwefelsäure ein und beendigt sich bei Wasserbadtemperatur. Nach dem Aufhören der Schwefligsäureentwickelung wird in Wasser eingetragen und zur Spaltung des etwa gebildeten Naphtazarinschwefelsäureesters einige Zeit gekocht. Das abgeschiedene Naphtazarin läfst sich dann von der Kieselguhr oder Thierkohle durch Ausziehen mit Natronlauge trennen. *Ca.*

Samuel C. Hooker[1]) studirte die *Constitution des Lapachols und seiner Derivate;* III. Theil: *Die Structur der Amylenkette.* — *Iso-β-lapachol*, $C_{15}H_{14}O_3$ [2]), wird dargestellt durch Lösen von 10 g Hydroxynaphtochinon in 175 ccm Essigsäure auf dem Dampfbade, Hinzufügen von 35 ccm Isovaleraldehyd [3]) und 50 ccm Salzsäure (spec. Gew. 1,20), worauf man noch 20 Minuten kocht. Beim Eingiefsen in Wasser scheidet sich ein bald krystallisirendes Oel ab. Aus Alkohol hinterbleibt das Iso-β-lapachol in Form glänzender, ziegelrother Nädelchen vom Schmelzp. 120°, löslich in Alkalien — die *Alkalisalze* sind dunkelviolette, fast schwarze Körper —, leicht löslich in den gebräuchlichen Solventien — die verdünnte, alkoholische Lösung zersetzt sich nach und nach —, auch concentrirte Schwefelsäure löst unter Zersetzung. Kocht man 2 g Iso-β-lapachol mit 4 g wasserfreiem Natriumacetat und 13 ccm Essigsäureanhydrid zwei bis drei Minuten und giefst in Wasser, dann resultirt das *Acetylderivat*, $C_{15}H_{13}(CO.CH_3)O_3$, eine *gelbe* Substanz und daher wahrscheinlich ein α-Naphtochinonderivat; Alkalien spalten die Acetylgruppe glatt ab. — Zur Reduction von *Lapachol* wurde 1 Thl. desselben mit 1 Thl. amorphem Phosphor und 4 Thln. Jodwasserstoff, spec. Gew. 1,7, erhitzt. Das gebildete *Oel*, mit Hülfe des krystallisirenden *Pikrats* gereinigt, besafs die Zusammensetzung $C_{15}H_{16}O$; es besteht aus zwei *Isomeren*, dem α- und β-*Lapachan*. Das erstere, welches auch durch Reduction von α-Lapachon — 20 g der Substanz, 20 g amorpher

[1]) Chem. Soc. J. 406 (69/70), 1355. — [2]) *Constitution*:

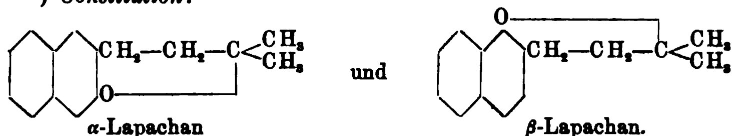


— [3]) Benutzt wurden sowohl Kahlbaum's „Valeraldehyd“ als auch synthetischer Isovaleraldehyd, beide mit gleichem Erfolg; vgl. Paternò, JB. f. 1882.

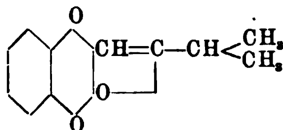
Phosphor, 170 ccm Jodwasserstoffsäure, spec. Gew. 1,5 — erhalten wird, bildet lange, glänzende Nadeln vom Schmelzp. 112,5 bis 113,5°, löslich in heifsem Alkohol; concentrirte Schwefelsäure löst *gelb*; *Pikrat*, $C_{15}H_{16}O . C_6H_2(NO_2)_3OH$, vom Schmelzp. 140°. Das *β-Lapachan*, $C_{15}H_{16}O$, resultirt ebenfalls durch Reduction des β-Lapachons; sein *Pikrat* schmolz bei 143 bis 144°. Das β-Lapachan ist ein *Oel* und löst sich wie sein Pikrat in warmer, concentrirter Schwefelsäure, im Gegensatz zu den α-Derivaten, mit *blaugrüner* Farbe [1]). — *Isopropylfuran-α-naphtochinon*, $C_{15}H_{12}O_3$ [2]), wird bereitet durch Lösen von 12 g Dihydroxyhydrolapachol in 100 ccm Essigsäure, der man vorher 5 ccm concentrirte Schwefelsäure (spec. Gew. 1,84) zugesetzt hatte, Kochen unter Rückflufs während 20 Minuten und Eingiefsen in Wasser. Nach Entfernung harziger Producte aus der Reactionsmasse krystallisirt aus concentrirt alkoholischer Lösung zuerst das canariengelbe Isopropylfuran-α-naphtochinon als bei 110° schmelzende Nädelchen, die überstehende Flüssigkeit enthält jedoch aufserdem *Acetoxy-α-lapachon*, $C_{17}H_{16}O_5$, gelbliche, wollige Nadeln vom Schmelzp. 179,5°. *Isopropylfuran-α-naphtochinon* löst sich in concentrirter Schwefelsäure unverändert mit *carmoisinrother* Farbe; man kann es auch darstellen durch Uebergiefsen von 8 g Dihydroxyhydrolapachol mit 600 ccm siedender, verdünnter Schwefelsäure (1 Thl. Säure, spec. Gew. 1,84, und 2 Thle. Wasser) und 15 Minuten andauerndes Kochen am Rückflufskühler; das krystallisirte Product [3]) wird

---

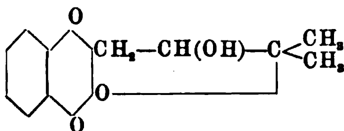
[1]) *Constitution*:



— [2]) *Constitution*:



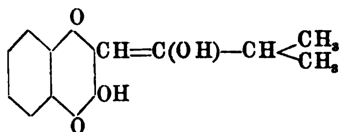
— [3]) Die schwefelsaure Lösung enthält kleine Quantitäten von *Hydroxy-α-lapachon*; dessen *Constitution* ist folgende:



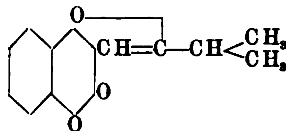
zur Entfernung von etwas *Anhydrodihydroxyhydrolapachol* 24 Stunden mit 1 proc. Natronlauge stehen gelassen. *Acetoxy-α-lapachon* löst sich in concentrirter Schwefelsäure anfangs unverändert mit orangerother Farbe, die nach langem Stehen carmoisinroth wird. Verdünnte Schwefelsäure spaltet die Acetylgruppe ab, wenn auf 1 g Acetoxy-α-lapachon 150 ccm verdünnte Schwefelsäure (1 Thl. Säure, spec. Gew. 1,84, und 3 Thle. Wasser) angewendet werden; nach sechs Minuten langem Sieden kühlt man rasch, wodurch *Hydroxy-α-lapachon*, $C_{15}H_{14}O_4$ [1]), in gelben, gegen 187° schmelzenden Rosetten auskrystallisirt. Dasselbe läfst sich leicht in sein *Acetylderivat* zurückverwandeln. Verdünnte Alkalilaugen führen es, gleich wie das Hydroxy-β-lapachon, über in *Dihydroxyhydrolapachol*. Concentrirte Schwefelsäure löst es kalt orangeroth; durch Wasser ist es langsam wieder abscheidbar. Mäfsiges Erhitzen mit verdünnter Schwefelsäure bewirkt eine Umwandlung in *Isopropylfuran-α-naphtochinon*. Werden 6 g des letzteren am Rückflufskühler mit 600 ccm 1 proc. Natronlauge während drei Stunden gekocht und durch die erkaltete Lösung die gleiche Zeit Luft durchgesogen, so fällt beim Ansäuern mit verdünnter Salzsäure *Hydroxyisolapachol*, $C_{15}H_{14}O_4$ [1]), gelbe, seideglänzende Nädelchen vom Schmelzp. 133,5 bis 134°, die sich selbst in verdünntem Alkohol sehr leicht lösen. Alkalien und concentrirte Schwefelsäure lösen *orangeroth* Die schwefelsaure Lösung ändert ihre Farbe rasch und wird schliefslich trüb dunkelroth; dieselbe enthält jetzt *Isopropylfuran-α- und Isopropylfuran-β-naphtochinon*, welch letzteres auch aus Dihydroxyhydrolapachol mit concentrirter Schwefelsäure entsteht. Man gewinnt das *Isopropylfuran-β-naphtochinon*, $C_{15}H_{12}O_3$ [2]), aus Hydroxyisolapachol (2,5 g) durch Auflösen in 100 ccm heifser Essigsäure und 80 ccm Wasser, fünf Minuten andauerndes Kochen mit 2,5 g Zinkstaub und 40 ccm Salzsäure

---

[1]) *Constitution*:



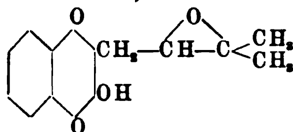
— [2]) *Constitution*:



(3 Thle. Wasser, 1 Thl. concentrirte Säure vom spec. Gew. 1,20) unter Rückflufs; nach der Filtration giebt man 0,65 g Chromsäure in 25 ccm Wasser hinzu, worauf sich die rothen Nadeln des Körpers vom Schmelzp. 94 bis 95° abscheiden. Ein Krystall der Substanz löst sich in einigen Tropfen Essigsäure *orangeroth*, welche Farbe mit Schwefelsäure in *Hellroth*, dann in Purpur, schliefslich in *Dunkelgrün* umschlägt. Concentrirte Schwefelsäure allein löst *blaugrün*; nach längerer Zeit enthält die Lösung u. A. etwas *Isopropylfuran-α-naphtochinon*. Dadurch unterscheidet sich der Körper von dem Pseudodehydrolapachon (Paternò's Isolapachon, Schmelzp. 140 bis 141°), welches mit concentrirter Schwefelsäure anfangs allerdings sich ebenfalls blaugrün löst, aber diese Färbung schlägt bald in *Dunkelpurpurroth* um. Ferner ist das Einwirkungsproduct von verdünnten Alkalien auf Isopropylfuran-β-naphtochinon, nämlich das Hydroxyisolapachol, beständig, dasjenige des Pseudodehydrolapachons geht hingegen sofort in sein inneres Anhydrid über. Das isomere *Dehydrolapachon* [1]), $C_{15}H_{12}O_3$, schmilzt bei 110 bis 111° und löst sich in concentrirter Schwefelsäure mit orangerother Farbe, die in *Braun* übergeht. Concentrirte Salzsäure bewirkt eine Umwandlung des Isopropylfuran-β-naphtochinons in *Chlorhydrolapachol*, schliefslich in das *Isopropylfuran-α-naphtochinon*. Mit o-Toluylendiamin liefert das Isopropylfuran-β-naphtochinon ein *Azin*, gelbe, seideglänzende Nädelchen, die gegen 132° unter Zersetzung zu schmelzen beginnen und in concentrirter Schwefelsäure *dunkelgrün* sich lösen; in dünnen Schichten erscheint diese Lösung jedoch blafsroth. — *Anhydrodihydroxyhydrolapachol*, $C_{15}H_{14}O_4$ [2]), bildet sich als Nebenproduct der Darstellung von Isopropylfuran-α-naphtochinon (siehe oben); man fällt die alkalische Lösung durch Ansäuern mit Salzsäure, krystallisirt aus Alkohol, aus dem sich dasselbe in Form gelber Krystallbüschel vom Schmelzp. 190,5 bis 191° abscheidet. Alkalien lösen es schön carmoisinroth, in concentrirter Schwefelsäure ist es zu einer *orangerothen* Flüssigkeit löslich. — *Iso-β-lapachol* (10 g) läfst sich in *Isopropylfuran-β-naphtochinon* umwandeln, wenn man dasselbe gelöst in Chloroform (65 ccm), mit Brom (7 g), ebenfalls gelöst in Chloroform (30 g), behandelt. Nach dem Abdunsten des

---

[1]) Siehe folgendes Referat. — [2]) *Constitution*:



Lösungsmittels löst man in Alkohol, destillirt nach achttägigem Stehen den Alkohol gröfstentheils ab, giefst in Wasser, wäscht mit verdünntem Alkali und krystallisirt aus Alkohol, wodurch die rothen Nadeln des Isopropylfuran-β-naphtochinons resultiren.

Sm.

Derselbe[1]) untersuchte auch das *Lomatiol (Hydroxyisolapachol)*. — Der von Rennie[2]) aus der färbenden Substanz der australischen Lomatia isolirte Körper wird zum Unterschied von dem mit ihm isomeren vorbeschriebenen *Hydroxyisolapachol* nun *Lomatiol* genannt. *Lomatiol* und *Isolomatiol* sind *stereoisomer* im Sinne der Formeln:



Sm.

L. Wacker. Ueber eine neue Hydroxylirungsmethode in der Anthrachinonreihe[3]). — Anthrachinon und dessen Derivate, welche schon Hydroxylgruppen enthalten, lassen sich durch Einwirkung von Persulfaten in schwefelsaurer Lösung hydroxyliren. Hierbei ist die Säureconcentration und die angewandte Temperatur von wesentlichem Einflufs auf die Zahl der einzutretenden Hydroxylgruppen. Anthrachinon (1 Thl.) in Schwefelsäure von 66° Bé. (10 Thle.) gelöst und mit Ammoniumpersulfat (2 Thle.) versetzt liefert lediglich m-Oxyanthrachinon. Nimmt man unter sonst gleichen Umständen mehr Persulfat (6 bis 7 Thle.), so erhält man direct ein Gemenge von Alizarin und Chinizarin. Alizarin (1 Thl.) mit einem Gemisch aus 18 Thln. käuflichem Oleum (etwa 25 Proc. Anhydrid enthaltend) und 2 bis 4 Thln. Schwefelsäure von 66° Bé. (zusammen 20 Thle.) gelöst und mit Persulfat (2 Thle.) bei 30° behandelt liefert Purpurin. Anthrapurpurin liefert unter nahezu gleichen Umständen (die Schwefelsäure kann monohydratisch sein) Oxyanthrapurpurin. Läfst man auf Alizarin (1 Thl.) schwach rauchende Schwefelsäure (5 bis 25 Proc. Anhydrid enthaltend) (10 Thle.) und 2 bis 3 Thle. Persulfat bei 80 bis 150° einwirken, so erhält man Lösungen von Schwefelsäureestern, welche auf mit Chrom gebeizter Waare violette Töne erzeugen. Diese Ester lassen sich aussalzen und, mit verdünnter Schwefelsäure erhitzt, spalten. Ganz ähnliche Producte erzielt man unter nahezu gleichen Umständen (Temperaturen von 60 bis 90°) aus Flavo- und Anthrapurpurin. Läfst man auf Anthrachinon (1 Thl.) Schwefelsäure von

[1]) Chem. Soc. J. 69, 1381—1383. — [2]) Trans. 1895, S. 784. — [3]) J. pr. Chem. [N. F.] 54, 88—94.

etwa 20 Proc. Anhydridgehalt (30 Thle.) und Persulfat (5 bis 6 Thle.) bei 80 bis 140° einwirken, so erhält man in Wasser lösliche Schwefelsäureester, welche beim Erhitzen mit 5 bis 10 Thln. Schwefelsäure von 66° Bé. auf 140° das unlösliche Cyanin liefern. Leichter kann man zu den Cyaninen von den bereits hydroxylirten Anthrachinonen auf gleichem Wege gelangen; desgleichen lassen sich die Sulfosäuren der Oxyanthrachinone mittelst Persulfat in höher hydroxylirte Körper überführen. Eine beigefügte Tabelle zeigt die Reactionen solcher aus den Sulfosäuren des Alizarins, Flavopurpurins, Anthrapurpurins und Anthrachrysons gewonnenen Farbstoffe. *Sd.*

G. A. Perkin. Notiz über eine Methode, Alizarin zu sublimiren[1]). — Auf den Boden eines doppelwandigen eisernen Tiegels bringt man das zu krystallisirende Alizarin; 2 Zoll darüber fügt man eine durchlöcherte Tafel von grauem Filtrirpapier ein und ebenso eine solche wieder im Abstand von 2 Zoll. Oben deckt man den Tiegel mit einer eisernen Platte zu. Dann wird 18 Stunden im Paraffinbade auf 280° erhitzt. In der mittleren Schicht finden sich dann die besten Krystalle. *Mr.*

Die Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer u. Co. in Elberfeld[2]) haben ein *Verfahren zur Darstellung von Chinizarinderivaten* beschrieben, das sich an ihre[3]) früheren Verfahren zur Darstellung von Oxyanthrachinonderivaten unter Zuhülfenahme von *Borsäure* anschliefst. Wird Anthrachinon-β-carbonsäure (oder β-Methylanthrachinon) mit concentrirter Schwefelsäure, Natriumnitrit und krystallisirter Borsäure auf 200 bis 230° bis zum Aufhören der Gasentwickelung erhitzt, so scheidet sich aus der tiefrothen Schmelze beim Verdünnen und Aufkochen mit Wasser eine Chinizarincarbonsäure ab. In gleicher Weise entsteht aus der Anthrachinonmonosulfosäure eine Sulfosäure des Chinizarins, und eine ähnliche Hydroxylirung erleiden die Anthrachinon-α- und β-disulfosäuren. Die Schwefelsäurelösungen zeigen das charakteristische Chinizarinspectrum. *Ca.*

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer u. Co. in Elberfeld. Verfahren zur Darstellung von Chinizarin aus β-Oxyanthrachinon durch Einwirkung von Schwefelsäure bei Gegenwart von salpetriger Säure und Borsäure[4]). — β-Oxyanthrachinon, gelöst in Schwefelsäuremonohydrat, wird mit Borsäure und Natriumnitrit

[1]) Chem. Centr. **67**, I, 496 u. Chem. Soc. Ind. J. **14**, 1026—1027. — [2]) D. R.-P. Nr. 84505 vom 5. Febr. 1895; Patentbl. 1896, S. 6 (Ausz.). — [3]) D. R.-P. Nr. 79768 (Ber. **28**, Ref. 509), 81244, 81245 (Ber. **28**, Ref. 703). — [4]) Chem. Ind. **19**, 421; D. R.-P. Nr. 86630 vom 18. Juni 1895.

erwärmt, bis die Lösung sich intensiv gelbroth gefärbt hat und reichliche Mengen von Chinizarin durch das Spectrum nachzuweisen sind. Nach dem Erkalten gieſst man in Wasser, kocht auf und filtrirt. Die rückständige Paste wird mit Aluminiumsulfatlösung zur Entfernung des mitgebildeten Purpurins ausgezogen, das zurückbleibende *Chinizarin* getrocknet und aus Eisessig umkrystallisirt. *Sd.*

Die Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer u. Co. in Elberfeld[1]) patentirten ein *Verfahren zur Einführung von Aminresten in Oxyanthrachinone*, darin bestehend, daſs man letztere (z. B. Chinizarin, Purpurin, Alizarinbordeaux) oder deren Substitutionsproducte mit primären aromatischen Monaminen oder Diaminen oder deren Substitutionsproducten unter Zusatz von sauren oder neutralen Condensationsmitteln (z. B. Salzsäure, Schwefelsäure, Benzoësäure, Borsäure, Chlorzink u. a.) erhitzt. Als geeignete aromatische Amine werden besonders Anilin, p-Toluidin, α- oder β-Naphtylamin, p-Phenylendiamin, Benzidin und Diamidodiphenylmethan genannt. Es wird z. B. ein Farbstoff dieser neuen Classe von Anthracenfarbstoffen aus dem Purpurin erhalten, wenn man dieses mit Borsäure und der zehnfachen Menge Anilin auf 130° erhitzt, bis die Schmelze eine bleibende blauviolette Farbe angenommen hat. Das zum Theil schon während der Operation auskrystallisirende Reactionsproduct löst sich in concentrirter Schwefelsäure mit grünblauer Farbe. Ein davon verschiedenes, in Schwefelsäure mit violettrother Farbe lösliches Condensationsproduct entsteht beim Erhitzen von Purpurin mit je der fünffachen Menge Anilin und salzsauren Anilins auf 150°. Es werden Mono- und Disubstitutionsproducte erhalten, die hauptsächlich zur Darstellung von Sulfosäuren[2]) technische Verwendung finden. *Ca.*

Dieselben[3]) ersetzten in ihrem vorstehend beschriebenen *Verfahren zur Einführung von Aminresten in Oxyanthrachinone* die dort angewandten Oxyanthrachinone durch die Condensationsproducte von 1 Mol. eines Di-, Tri- oder Polyoxyanthrachinons und 1 Mol. eines primären aromatischen Mono- oder Diamins (z. B. durch das oben erwähnte Condensationsproduct von Purpurin und Anilin) und erhitzten diese Producte mit beliebigen primären, aromatischen Mono- oder Diaminen unter Zusatz von

[1]) D. R.-P. Nr. 86150 vom 14. Oct. 1894; Patentbl. 1896, S. 256 (Ausz.). — [2]) Siehe unten D. R.-P. Nr. 84509. — [3]) D. R.-P. Nr. 86539 vom 24. Febr. 1895 (Zusatz zu D. R.-P. Nr. 86150); Patentbl. 1896, S. 380 (Ausz.).

sauren oder neutralen Condensationsmitteln. Auf diesem Wege gelangt man zur Einführung von zwei verschiedenen Aminresten. Die Mitwirkung der Condensationsmittel läfst sich durch Anwendung höherer Temperaturen umgehen. *Ca.*

Dieselben[1]) erläuterten durch eine Reihe von Beispielen und unter dem Titel „*Verfahren zur Darstellung von Sulfosäuren von Anthracenfarbstoffen*“ die Ueberführung der vorstehend[2]) genannten Condensationsproducte von Oxyanthrachinonen und primären aromatischen Aminen in ihre technisch werthvolleren Sulfosäuren. Die Sulfonirung vollzieht sich gröfstentheils schon unter Anwendung von concentrirter Schwefelsäure und durch Stehenlassen bei gewöhnlicher Temperatur oder durch Erwärmen auf 100°. Die so erhaltenen wasserlöslichen Farbstoffe färben chromirte Wolle in echtfarbigen, dunkel violettblauen bis grünschwarzen Nuancen. Die auf ungebeizter Wolle in saurem Bade erzeugten Färbungen können durch Nachbehandlung mit Metallsalzen entsprechend nuancirt werden. *Ca.*

Die Farbwerke vorm. Meister, Lucius u. Brüning in Höchst a. M.[3]) beschrieben ein *Verfahren zur Darstellung von Purpurinsulfosäure*, darin bestehend, dafs man Alizarin mit der vier- bis sechsfachen Menge 10- bis 20 proc. Oleums auf 120 bis 150° erhitzt und in die so entstandene Lösung von Alizarinsulfosäure, nach dem Verdünnen mit etwas concentrirter Schwefelsäure und unter guter Kühlung, 1 bis 1½ Mol. Salpetersäure langsam einträgt. Die Oxydation zu Purpurinsulfosäure vollzieht sich dann bei gewöhnlicher Temperatur bezw. bei schliefslichem Erwärmen auf dem Wasserbade. Aus der mit Wasser verdünnten Lösung scheidet Chlorkalium das schwer lösliche Kalisalz der Purpurinsulfosäure ab. In verdünntem Alkali ist dieselbe mit rein rother Farbe löslich und färbt auf Thonerdebeize ein viel blaustichigeres Roth als die Alizarinsulfosäure. Beim Erhitzen mit concentrirter Schwefelsäure oder mit verdünnten Mineralsäuren unter Druck spaltet sie leicht die Sulfogruppe ab und liefert reines Purpurin. *Ca.*

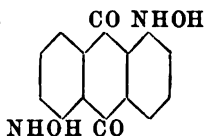
Die Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer u. Co. in Elberfeld[4]) hatten die in ihrem[5]) ursprünglichen *Verfahren zur Dar-*

[1]) D. R.-P. Nr. 84509 vom 14. Oct. 1894; Patentbl. 1896, S. 256 (Ausz.). [2]) Siehe oben D. R.-P. Nr. 86150. — [3]) D. R.-P. Nr. 84774 vom 10. Mai 1895; Ber. 29, Ref. 203; Franz. Pat. Nr. 248350 (Comp. Parisienne Coul. Anil.); Monit. Scientif. [4] 10, Brev. 110. — [4]) D. R.-P. Nr. 84233 v. 28. Febr. 1893 (II. Zusatz zu D. R.-P. Nr. 83046); Patentbl. 1896, S. 104 (Ausz.). — [5]) D. R.-P. Nr. 83046 v. 22. Nov. 1892; Ber. 28, Ref. 891.

stellung von blauen, beizenfärbenden Thiazinfarbstoffen angewandte $\alpha_1 \beta_1$-Naphtochinon-α_2-sulfosäure später[1]) mit gleicher Wirkung durch die entsprechende Naphtohydrochinonsulfosäure ersetzt und bei beiden Säuren die Abspaltung ihrer Sulfogruppe constatirt. Wendet man dagegen, nach einer neueren Beobachtung, die isomeren Mono- oder Polysulfosäuren des $\alpha_1 \beta_1$-Naphtochinons bezw. Naphtohydrochinons an, so wird keine Sulfogruppe eliminirt, die sich nicht auf derselben Seite mit dem Chinon- bezw. Hydrochinoncomplex befindet. Die so erhaltenen Farbstoffsulfosäuren zeichnen sich durch gröfsere Löslichkeit vor dem entsprechenden Farbstoff aus den α_2-Sulfosäuren aus. *Ca.*

Dieselben[2]) zeigten ferner, dafs man die ursprünglich beschriebene Einwirkung von Nitrosoverbindungen und Natriumthiosulfat auf $\alpha_1 \beta_1$-Naphtochinon-α_2-sulfosäure auch in der Weise abändern könne, dafs man die aus den Nitrosoverbindungen und Natriumthiosulfat zuvor dargestellten Thiosulfonsäuren mit der Naphtochinonsulfosäure condensirt. *Ca.*

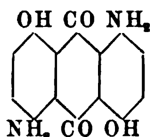
Rob. E. Schmidt und L. Gattermann. Ueber Hydroxylaminderivate des Anthrachinons[3]). — Die Einwirkung alkalischer Reductionsmittel auf Nitroanthrachinone führt zu Hydroxylaminderivaten, Körper, welche in Alkali mit grüner bis blauer Farbe löslich sind, durch weitere Reduction Amidoanthrachinone ergeben und unter dem Einflusse von concentrirter Schwefelsäure, durch D. R.-P. Nr. 81 694 geschützte Amidooxyanthrachinone liefern. Diese letzteren Verbindungen entstehen auch aus Nitroanthrachinonen und Schwefelsesquioxyd:



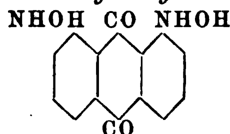
1-5-Dihydroxylaminanthrachinon wurde aus dem entsprechenden Dinitroanthrachinon durch Reduction mit Zinnchlorür und Natronlauge dargestellt, aus der tiefblauen, alkalischen Lösung durch Salzsäure als braunrother Niederschlag ausgeschieden, mit kaltem Aceton gewaschen und aus Pyridin unter Zusatz von Methylalkohol umkrystallisirt. Dunkelbraunrothe Nadeln mit grünem Metallschimmer. In concentrirter Salzsäure löst es sich farblos auf, in Natronlauge rein blau. *Dibenzoat*, $C_{14}H_6O_2(NH.O.CO.C_6H_5)_2$, granatrothe Nadeln, Schmelzp. 188°, ist in Alkohol und Aceton

[1]) D. R.-P. Nr. 84 232; Ber. 29, Ref. 60. — [2]) D. R.-P. Nr. 84 849 vom 19. Febr. 1893 (III. Zusatz zu D. R.-P. Nr. 83 046); Patentbl. 1896, S. 105 (Ausz.). — [3]) Ber. 29, 2934—2943.

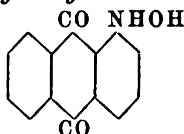
schwer, leichter in Chloroform löslich. *Tribenzoat*, $C_{14}H_6O_2(NH.O.COC_6H_5)\left(N<^{CO.C_6H_5}_{O.COC_6H_5}\right)$, orangegelbe Krystalle, Schmelzp. 228°. Sehr schwer löslich in Aceton, leichter löslich in Chloroform. — Unter dem Einflusse 85proc. Schwefelsäure wurde das 1-5-Dihydroxylaminanthrachinon bei 100 bis 110° in zwei isomere α- und β-Diamidodioxyanthrachinone und einen dritten in geringer Menge entstehenden γ-Körper umgelagert. Ihre Trennung wurde auf Grund folgender Unterschiede in Löslichkeitsverhältnissen durchgeführt: β ist in kochender 15proc. Schwefelsäure leichter löslich als α und γ. In verdünnten Alkalien ist β leicht, hingegen α und γ fast unlöslich. In Aceton ist γ leicht löslich, α sehr schwer. *α-Diamidodioxyanthrachinon*, lange messingglänzende Nadeln. In Nitrobenzol mit violettblauer, in concentrirter Schwefelsäure mit gelber Farbe löslich. Die schwefelsaure Lösung wird auf Zusatz von Borsäure rein blau und zeigt dann ein Absorptionsspectrum bestehend aus einem Streifen in Roth und einem schwächeren in Grün. *β-Diamidodioxyanthrachinon* dunkele, metallglänzende Krystalle. In Aceton sehr leicht löslich mit rother Farbe, in Schwefelsäure mit gelber; nach Zusatz von Borsäure ein ähnliches Spectrum wie oben, nur wesentlich nach Blau verschoben. Der dritte γ-Körper besitzt wahrscheinlich die Zusammensetzung eines *Diamidotrioxyanthrachinons*; es giebt in schwefelsaurer Lösung mit Borsäure erst bei 80 bis 100° eine blaurothe Lösung mit zinnoberrother Fluorescenz, mit einem Streifen in Grün und Auslöschung des blauen Theils des Spectrums. — Alle drei Körper, neben einem vierten schwefelhaltigen δ-Körper, wurden von Verfassern aus 1-5-Dinitroanthrachinon durch Einwirkung einer Lösung von Schwefel in rauchender Schwefelsäure dargestellt. Das Verfahren ist Gegenstand des französischen Patentes Nr. 224740 der Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer u. Comp. in Elberfeld, und ist wahrscheinlich so zu erklären, dafs das Dinitroanthrachinon zunächst zur Dihydroxylaminverbindung reducirt, welche sofort durch Schwefelsäure zu Amidooxyanthrachinonen umgelagert wird. Das α-Diamidodioxyanthrachinon wurde auch durch Nitriren des Anthrarufins und darauffolgendes Reduciren der Dinitroverbindung mit Zinnchlorür und Salzsäure, dargestellt, woraus sich folgende Constitution:



dieses Körpers ergiebt. — Durch vorsichtige Reduction des 1-5-Dinitroanthrachinons (10 g) mit Phenylhydrazin (50 g) entsteht das *1-5-Nitrohydroxylaminanthrachinon*, $C_{14}H_6O_2(NO_2)(NHOH)$, Nadeln. Leicht löslich in Pyridin und Aceton, schwerer löslich in Holzgeist. Die Lösung in Natronlauge ist grün. — Auf analogen Wegen wurden noch folgende Körper dargestellt: aus 1-8-Dinitroanthrachinon das *1-8-Dihydroxylaminanthrachinon*:



Aus Aceton in Blättern. Die Lösung in Natronlauge ist grün gefärbt. *1-8-Nitrohydroxylaminanthrachinon* glänzende Krystalle, die in Pyridin leicht, in Holzgeist schwer und in Natronlauge unlöslich sind. *1-Monohydroxylaminanthrachinon*:



braunrothe Krystalle aus Aceton. Die Lösung in Natronlauge ist grün. Es giebt durch Umlagerung mit concentrirter Schwefelsäure unter anderem das 1-4-Oxyamidoanthrachinon, welches auch aus Chinizarin und Ammoniak entsteht. *v. N.*

O. Hesse. Ueber die Wurzel von Rumex nepalensis Wall [1]. — Die von O. Hesse untersuchte *Wurzel von Rumex nepalensis Wall.* enthält als Hauptbestandtheil *Nepalin* und kleine Mengen von *Nepodin* und *Rumicin.* Der ätherische Extract der Wurzel läfst gelbbraune, krümlige Krystallmassen. Dieser Rückstand wird mit einer Kaliumcarbonatlösung behandelt, wobei sich eine dunkelbraune Lösung ergiebt, die bei Luftabschlufs filtrirt wird. Das Filtrat wird mit Salzsäure übersättigt und ausgeäthert. Bei der Destillation des Aethers bleibt das Nepodin mit amorphen, färbenden Substanzen gemengt zurück. Der in Kaliumcarbonat ungelöst gebliebene Theil wird mit Aceton ausgekocht, worin sich das Rumicin löst, während das Nepalin ungelöst bleibt. *Rumicin.* Nach dem Erkalten der Acetonlösung scheiden sich grünlichbraune, bei 186° schmelzende Krystalle ab, die nach dem mehrfachen Umkrystallisiren aus Benzolpetroläther 70,83 Proc. C und 4,06 Proc. H enthalten, demnach hat das Rumicin dieselbe Zusammensetzung

[1]) Ann. Chem. **291**, III, 305—312.

wie die Chrysophansäure. Es löst sich in heifsem Alkohol, Aceton, Eisessig, Chloroform, nicht in Petroläther. Mit Kalilauge giebt es eine purpurrothe Lösung. In concentrirter Schwefelsäure löst es sich purpurfarben. Der einzige Unterschied des Rumicins und der Chrysophansäure besteht in der Differenz der betreffenden Schmelzpunkte, man könnte demnach vermuthen, dafs es isomere Substanzen sind. *Nepalin* wird gewonnen durch das Lösen des Rohproductes im kochenden Benzol, Versetzen der Lösung mit dem vierfachen Volumen Petroläther, Abfiltriren vom entstehenden Niederschlage und Auskrystallisiren. Orangefarbene, bei 136° schmelzende Nadeln, die eine Zusammensetzung $C_{17}H_{14}O_4$ besitzen. Das Nepalin löst sich leicht in heifsem Eisessig, Benzol, Chloroform, Alkohol, Aceton und Aether. Zur Kalilauge und Schwefelsäure verhält es sich ähnlich wie das Rumicin. Im geschlossenen Rohre auf 140 bis 150° mit Essigsäureanhydrid erhitzt giebt es *Diacetylnepalin*, $C_{17}H_{12}(C_2H_3O)_2O_4$. *Nepodin.* Aus Benzolpetroläther scheiden sich grünlichgelbe Prismen aus, die bei 158° schmelzen. Das Nepolin, $C_{18}H_{16}O_4$, löst sich in Alkohol, Aether, Chloroform und Eisessig; es verhält sich zur Kalilauge und Schwefelsäure ähnlich den vorigen Verbindungen. Nach sechsstündigem Erwärmen mit überschüssigem Essigsäureanhydrid bei 75° bildet es das *Diacetylnepodin.* *Wr.*

Aetherische Oele und Campher.

Duyk. Ueber ätherische Oele in chemischer und industrieller Beziehung [1]). — Die physikalische Beschaffenheit, die chemische Zusammensetzung, die Prüfung und die in den Handelssorten vorkommenden Verfälschungen folgender *ätherischer Oele* wird angegeben: *Zimmtöl*, *Kümmelöl*, *Cuminöl*, *Spiräaöl*, *Anisöl*, *Sternanisöl*, *Fenchelöl*, *Citronenöl*, *Lemongrasöl*, *Geraniumöl*, *Rosenöl.* *Ld.*

Wilhelm Kerp. Fortschritte auf dem Gebiete der ätherischen Oele und der Terpene [2]). — In einem kurzen Ueberblicke über die Errungenschaften des Jahres 1895 auf diesem Gebiete bespricht Verf. die ätherischen Oele des Handels nach den Berichten von Schimmel u. Co., sowie die bezüglichen Patente, berichtet über „Ueberführung von ätherischen Oelen in Bezug auf

---

[1]) Chem. Centr. 67, II, 358, 795, 976—977. — [2]) Chemikerzeit. 20, 919—925.

ihre Zusammensetzung" und giebt dann eine Uebersicht über die von Baeyer, Tiemann und Semmler, Wallach und Anderen ausgeführten Arbeiten über „Terpen-, Kohlenwasserstoffe-, Alkohole-Oxyde und -Ketone", ferner über die von Tiemann im Verein mit Semmler, Krüger und Schmidt, sowie von Barbier und Bouveault bei der Untersuchung der in den ätherischen Oelen vorkommenden Verbindungen mit offener Kohlenstoffkette erhaltenen Resultate. Alle diesbezüglichen Arbeiten sind bereits in diesem Jahresbericht ausführlicher besprochen worden. *v. R.*

Ed. Hirschsohn. Ueber das Verhalten des Zinnchlorürs gegen ätherische Oele [1]). — Zum Nachweis von Gurjunbalsamöl in ätherischen Oelen bedient man sich neuerdings der Zinnchlorürreaction. Verf. hat dieselbe bei einer grofsen Anzahl von ätherischen Oelen verschiedenster Herkunft vorgenommen und gefunden, dafs Verfälschungen durch Gurjunbalsam mit Hülfe der Zinnchlorürreaction sehr leicht erkannt werden können. Zur Ausführung dieser Reaction wird 1 g Zinnchlorür im Reagensglas mit 3 ccm 95 proc. Alkohol übergossen, von dem betreffenden Oel vier bis fünf Tropfen zugegeben und dann die Mischung bis zur Lösung des Zinnchlorürs gekocht. Einige wenige Oele, wie Patschuli-, Sambul- und Baldrianöl geben eine dem Gurjunbalsamöl mehr oder weniger ähnliche rothe Selleriesamen-, Kubeben-, Galgant-, Santal-, Lorbeer-, Pfeffer- und Kardamomöl eine roth bis schwach rosa Färbung. Kamillen- und Wermuthöl rufen grüne bis blaugrüne Färbung hervor. *Mt.*

A. Haller. Extraction des alcools terpéniques contenus dans les huiles essentielles [2]). — Verf. bespricht die von verschiedenen Forschern, Dodge, Cazeneuve, Hesse, Tiemann und Krieger, und von ihm angewendete Methode, die Alkohole der ätherischen Oele durch Ueberführung in saure Ester und durch nachheriges Verseifen derselben zu trennen, und bestätigt die Angabe der beiden letztgenannten, dafs bei einigen Terpenalkoholen diese Methode wegen der leichten Veränderlichkeit — Dehydrirung, Bindungswechsel — nicht anwendbar ist. Bei der Ausführung wurde zunächst der Gehalt an Terpenalkoholen und an vorhandenen Estern bestimmt, diese letzteren wurden mit alkoholischem Kali verseift, das Reactionsproduct mit Wasser gewaschen und mit wasserfreiem Natriumsulfat getrocknet. Dann verfährt man mit dem Oel selbst oder in einem Kohlenwasserstoff als

1) Russ. Zeitschr. Pharm. 35, 65—69, 81—83. — 2) Compt. rend. 122, 865—869.

Verdünnungsmittel so, dafs man durch Erwärmen mit Succin- oder Phtalsäureanhydrid die sauren Ester der Alkohole darstellt. Das Reactionsproduct erschöpft man mit concentrirter Sodalösung und fügt zu der mit Aether ausgezogenen alkalischen Lösung unter Erwärmen einen Ueberschufs von kaustischer Soda, wobei sich eine Oelschicht abscheidet, die man trennt, oder man säuert schwach an und hebt den sauren Ester ab. Nach dem Verseifen behandelt man auf bekannte Weise. Häufig empfiehlt es sich, das ätherische Oel durch Natriumdraht in das Alkoholat überzuführen und dieses mit dem Säureanhydrid umzusetzen:



$$R<^{CO}_{CO}>O + C_{10}H_{17}ONa = R<^{COOC_{10}H_{17}}_{COONa}$$

und dann entsprechend zu verfahren. Hierbei werden die Aldehyde, die etwa vorhanden sind, zu den Alkoholen reducirt und mit erhalten, will man dies vermeiden, so kann man mit Bisulfit die Aldehyde entfernen. Verf. giebt dann einige Beispiele derart ausgeführter Extractionen. *Mr.*

Société anonyme des matières colorantes et de produits chimiques de St. Denis. Verfahren zur Extraction der alkoholartigen Riechstoffe aus natürlichen Essenzen [Erfindung Haller] [1]). — Man bestimmt zunächst den Gehalt der Essenz an Terpenalkohol oder dessen Ester. Man verdünnt dann die Essenz mit einem Kohlenwasserstoff und erhitzt mit so viel Bernsteinsäure- oder Phtalsäureanhydrid, als zur Bildung von sauren Estern nothwendig ist. Die Flüssigkeit wird hierauf mit Sodalösung durchgeschüttelt und letztere mit Aether ausgezogen. Endlich verseift man die so gewonnenen sauren Ester mit Aetznatron. Man kann auch die zunächst verseifte und getrocknete Essenz in Aether vertheilen und dann mit so viel Natrium (in Fäden) behandeln, als dem Alkoholgehalt entspricht, worauf man dann das vorher beschriebene Verfahren einleitet. *Sd.*

W. O. Richtmann und E. Kremers. Menthennitrosochlorid und einige seiner Derivate [2]). — Wasserfreies Kupfersulfat oder Monokaliumsulfat führen Menthol in *Menthen* über, das der Hauptmenge nach zwischen 167 bis 168° überging und die Dichte $D^{20} = 0{,}8113$ bis 0,8117, sowie die Rotation $[\alpha]_D = + 29{,}63$ bis 29,66 aufwies. Durch fractionirte Krystallisation gelang es, das Nitrosochlorid in mehrere Antheile zu zerlegen, die sämmtlich etwa bei 112° schmolzen, aber deren Drehungsvermögen stark

[1]) Monit. scientif. [4] 10, 91; Franz. Pat. Nr. 250066 vom 3. September 1895. — [2]) Chem. Centr. 68, I, 104—105; Amer. Chem. Soc. J. 18, 762—769.

wechselte, doch gelang es nicht, die zwei oder drei isomeren Nitrosochloride vollkommen zu isoliren. Aus allen Nitrosochloriden entstand dasselbe *inactive Nitrobenzylamin* vom Schmelzp. 105,5 bis 106,5°, dagegen zeigte das ebenfalls aus den Nitrosochloriden dargestellte *Nitrosomenthen* wohl den gleichen Schmelzp. 65 bis 67°, nicht aber gleiches Drehungsvermögen oder Drehungssinn. Aus dem Nitrosomenthen wurde ein ebenfalls in der Drehung variirendes, bei 206 bis 208° siedendes *Keton*, $C_{10}H_{16}O$, erhalten. Inactives Nitrosochlorid gab auch inactives Nitrosomenthen, das Keton daraus zeigte jedoch schwache Rechtsdrehung. Das Hydrosulfid des letzteren schmilzt bei 206 bis 208° und entspricht nicht genau der Formel $C_{10}H_{16}O\,2\,H_2S$. Das *Nitrosoderivat* des Ketons schmilzt bei 115 bis 115,5°, das *Hydrazon*, $C_{10}H_{16}N.NH.C_6H_5$, bei 73,5 bis 74°. Ein Nitrosochlorid vermag das Keton nicht zu bilden, ebenso konnte die Alkoholnatur des Reductionsproductes nicht bewiesen werden. Das Reductionsproduct giebt mit Monokaliumsulfat ein sauerstoffhaltiges Oel, das demnach nicht das erwartete $\Delta^{2,4}$-Terpadien war. *Mr.*

E. Jünger und Klages. Ueber den Abbau des Menthols [1]. — Verfasser haben durch Versuche festgestellt, dafs im Menthol, dem Isomeren des Tetrahydrocarveols, das nach seiner Synthese [2]) sicher den Alkoholrest in Stellung 2 enthält, derselbe in Stellung 3, wie zu erwarten, sich befindet. Zu dem Zwecke führten sie Menthol in Menthon über und ersetzten den Sauerstoff durch Chlor und reducirten das erhaltene Dichlorhexahydrocymol, das alsbald, unter Abspaltung von HCl, in Tetrahydrocymol übergeht, mit Brom und Chinolin, so konnten sie es über Dihydrochlorcymol in *3-Chlorcymol* überführen, identisch mit dem aus Thymol durch PCl_5 erhaltenen, vom Siedep. 214°, spec. Gew. 1,018, $n_D = 1,51796$. Verfasser stellten daraus das *Amid* der *Sulfonsäure*, das bei 168° schmilzt, und das in stumpfen Nadeln mit 4 Mol. H_2O krystallisirende *Baryumsalz* dar. *Dihydrochlorcymol*, Siedep. 112° bei 35 mm, 212° bei gewöhnlichem Druck, spec. Gew. 0,990, $n_D = 1,49712$. *Tetrahydrochlorcymol*, Siedep. 110 bis 111° bei 35 mm, 210 bis 212° bei gewöhnlichem Druck, spec. Gew. 0,970, $n_D = 1,48001$. *Hexahydrochlorcymol*, Siedep. 110° bei 35 mm, 210° bei gewöhnlichem Druck, spec. Gew. 0,947, $n_D = 1,46603$, geht durch Natrium und Alkohol in Hexahydrocymol [3]) über. Zum Vergleich wurde aus Camphercymol *2-Chlorcymol*, Siedep. 214 bis 216°, spec. Gew. 1,017, $n_D^{t\,17} = 1,51118$ dargestellt. Seine in Nadeln

---

[1]) Ber. 29, 314—318. — [2]) Ber. 26, 823. — [3]) Ber. 25, 688; 27, 1638.

krystallisirende *Sulfosäure* schmilzt bei 135 bis 136°, ihr *Chlorid* bei 68 bis 69°, das *Amid* bei 191 bis 192°, das *Anilid* bei 181°. *Mr.*

J. C. Umney. Ueber das Oel aus schwarzer und weifser Pfefferminze[1]). — Verfasser fand, dafs die Ausbeute an Oel aus der schwarzen Pfefferminze viel beträchtlicher ist, wie aus der weifsen Pfefferminze. Im Geruch unterscheiden sich beide Oele dadurch, dafs das der schwarzen Pfefferminze stechend riecht. Auch in der Farbe unterscheiden sich beide Oele, indem das der schwarzen Pfefferminze gelblichgrün, das der weifsen Pfefferminze dunkelgelb gefärbt ist. Das specifische Gewicht des Oeles aus der schwarzen Pfefferminze beträgt 0,9036 bei 15°, während das des Oeles aus der weifsen Pfefferminze bei der gleichen Temperatur zu 0,9058 gefunden wurde. Das Oel der schwarzen Pfefferminze hat ein specifisches Drehungsvermögen von — 25,5°, und das der weifsen Pfefferminze ein solches von — 33°. Aufser durch Geruch, Farbe, specifisches Gewicht und gröfsere optische Activität unterscheidet sich das Oel der weifsen Pfefferminze von dem der schwarzen Pfefferminze noch dadurch, dafs es bei niedriger Temperatur kein Menthol ausscheidet, indem das darin enthaltene Menthol wahrscheinlich in einer modificirten flüssigen Form vorhanden ist, indem es ferner eine gröfsere Menge von Mentholestern (Essigsäure- und Isovaleriansäureester) enthält und mit Eisessigsäure eine intensive Blaufärbung mit Kupferfluorescenz und die weiteren Reactionen des amerikanischen Arzneibuches giebt. Die Verschiedenheit des Geruches der beiden Oele scheint hiernach auf ganz bestimmten Unterschieden in ihrer Constitution zu beruhen. *Wt.*

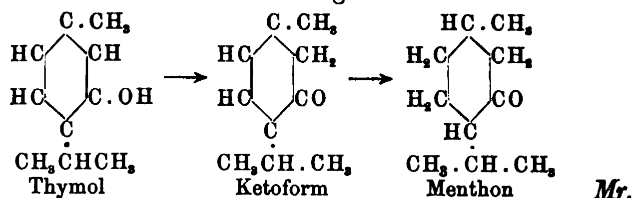
K. Masson und A. Reychler[2]). Ueber Menthen und tertiäres Menthol. — Menthylchlorid, aus 100 g gewöhnlichem Menthol mittelst Chlorphosphor in bekannter Weise gewonnen, wird in einer Portion in eine heifse Lösung von 75 g Aetzkali in 320 g Phenol eingetragen, die Temperatur des Gemenges etwa 12 Minuten auf 150° erhalten, die Masse darauf sofort der Destillation unterworfen und aus der bis 200° übergegangenen Fraction das entstandene Menthen durch Waschen mit Kalilauge und Rectificiren über Natrium rein gewonnen. Es hat den Siedep. 160 bis 166°, das spec. Gewicht 0,811 bei 20° und ist, obgleich das verarbeitete Menthylchlorid optisch inactiv war, stark linksdrehend, $[\alpha]_D = -48{,}5^{\circ}$. Die ganze Menge des Menthens wurde mit 150 g

---

[1]) Pharm. J. 1896, S. 123—125. — [2]) Ber. 29, 1843—1845; Bull. soc. chim. 15, 965—969.

Trichloressigsäure verschmolzen, damit eine halbe Stunde auf 70 bis 90° erwärmt, das Reactionsproduct nach Stehen über Nacht durch Waschen von unangegriffener Säure befreit, mit alkoholischem Kali verseift, das Verseifungsproduct in viel Wasser gegossen, in Petroläther aufgenommen und schliefslich zu wiederholten Malen der Destillation im Vacuum unterworfen. Das neue Menthol ist identisch mit dem von Baeyer [1]) entdeckten. Es ist eine ölige, farblose, optisch inactive Flüssigkeit vom spec. Gewicht 1,8999 bei 22° und vom Siedep. 102,5 bis 105° unter 22 mm, deren Brechungsindex 1,45979 bei 22° beträgt. Die nach Menschutkin mittelst reiner Essigsäure bestimmte Anfangsgeschwindigkeit der Esterification wurde beim tertiären Menthol zu 2 Proc., beim gewöhnlichen Menthol zu 12,5 Proc. gefunden. *Kp.*

E. Beckmann und H. Eickelberg. Zur Kenntnifs der Menthone, Ueberführung in Thymol [2]). — Links- oder Rechtsmenthon (1 Mol.) entfärben in Chloroformlösung schnell bei gewöhnlicher Temperatur 2 Mol. Brom. Das Reactionsproduct, ein rothbraunes Oel, spaltet an der Luft beständig BrH ab und es scheiden sich aus Alkohol in farblosen, luftbeständigen Nadeln vom Schmelzp. 79 bis 80° erhältliche Krystalle aus, die unlöslich in Wasser, dagegen in organischen Mitteln löslich sind. Die Rückbildung des hier entstandenen *Dibrommenthons* in das rothbraune Oel wurde durch Einleiten von gasförmigem Bromwasserstoff erreicht. Die Bromatome sitzen nicht an benachbarten C-Atomen, da Zinkstaub und Alkohol das Menthon nicht regeneriren, dagegen wurde dies durch Zinkstaub und Eisessig erreicht. Die leichte Bildung eines Oxims, $C_{10}H_{16}Br(OH)=NOH$, vom Schmelzp. 136 bis 137° zeigt, dafs die Carbonylgruppe bei der Bromirung intact blieb. Sieden von 1 Mol. Dibrommenthon mit 6 Mol. Chinolin spaltet BrH ab, und das Reactionsproduct, ein bräunliches, phenolartiges Oel, liefs sich mit Thymol identificiren. Man darf daher aus der bekannten Constitution des Thymols die des Menthons herleiten unter der Annahme, dafs der Hydroxylsauerstoff in den Ketonsauerstoff übergeht:



Mr.

[1]) Ber. 26, 2270. — [2]) Ber. 29, 418—421.

J. Minguin. Beitrag zum Studium der Borneole und ihrer Aether[1]). — Der Verfasser bezeichnet die *isomeren Borneole* nach dem Vorgange von Haller[2]) als $\overset{+}{\alpha}$ (Dryanobalanopsborneol oder künstlich dargestelltes Rechtsborneol), $\overset{-}{\alpha}$ (Ngaïcampher, Baldriancampher), $\overset{+}{\beta}$ (Rechtsisoborneol), $\overset{-}{\beta}$ (Linksisoborneol). Um das bei der Reduction des Camphers entstehende $\overset{+}{\alpha}$-Borneol möglichst vollständig aus dem Gemenge mit $\overset{-}{\beta}$ zu isoliren, benutzt man seine relative Beständigkeit gegen Oxydationsmittel. Die Mischung der Essigäther wird in essigsaurer Lösung mit Chromsäure behandelt, wodurch ein Theil des $\overset{-}{\beta}$ zerstört wird. Man wäscht dann mit Sodalösung und Wasser, extrahirt mit Aether, kühlt den Aetherrückstand, wodurch das $\overset{+}{\alpha}$-Bornylacetat auskrystallisirt und wiederholt mit dem flüssigen Rest die Behandlung. Montgolfier[3]) hat die Zunahme der Rechtsdrehung, welche ein Gemenge von ($\overset{+}{\alpha}$, $\overset{-}{\beta}$) Borneol nach der Esterificirung und Wiederverseifung zeigt, auf eine Verwandlung des Isoborneols ($\overset{-}{\beta}$) in Borneol ($\overset{+}{\alpha}$) zurückgeführt; sie beruht aber nur auf der verschiedenen Schnelligkeit der Esterbildung, denn wenn man fast reines Isoborneol von der Rotation — 34° ebenso behandelt, so ändert sich die Drehung nicht, während sie nach Montgolfier's Erklärung hätte abnehmen müssen. *S.*

Minguin[4]). Borneolsuccinat, welches aus inactivem Borneol dargestellt war, konnte durch gebrochene Krystallisation aus Wasser in mehrere Fractionen zerlegt werden, welche zwischen 65 bis 79° schmolzen und ein entsprechendes Drehungsvermögen von — 1° bis + 35° zeigten. Das gleiche Borneolsuccinat lieferte bei der Oxydation mit Chromsäure Wasser und Kohlensäure, und der nicht angegriffene Ester gab bei der Verseifung ein Borneol vom Drehungsvermögen + 36°. Unter denselben Bedingungen wurde aus einem beinahe inactiven Borneolacetat ein Borneol erhalten, welches 35° nach rechts drehte. Das Oxyisocampholacetat von Schrötter konnte nicht erhalten werden. Aus den gemachten Beobachtungen folgert Verfasser, daſs die linksdrehenden Ester in Wasser löslicher sind, einen niedrigeren Schmelzpunkt besitzen und schneller oxydirt werden, als die rechtsdrehenden Ester. *Kp.*

---

[1]) Compt. rend. 123, 1296—1298. — [2]) JB. f. 1892, S. 1624. — [3]) JB. f. 1877, S. 637. — [4]) Bull. soc. chim. 15, 344.

J. Minguin. Dimorphismus der Succinate von $\overset{+}{\alpha}$- und $\overset{-}{\alpha}$-Camphol; Isomorphismus der Succinate von $\overset{+}{\alpha}$- und $\overset{-}{\alpha}$-Camphol mit denen von $\overset{+}{\beta}$- und $\overset{-}{\beta}$-Camphol[1]. — $\overset{+}{\alpha}$-*Borneolsuccinat* krystallisirt aus Petroleumäther in hexagonalen Tafeln, combinirt mit dem Rhomboëder; Winkel der Rhomboëderflächen zur Basis = 108° 30′, dagegen aus Methylalkohol in orthorhombischen Prismen von 35°; $b : h = 1 : 0{,}5435$. $\overset{-}{\alpha}$-*Borneolsuccinat* hat genau dieselbe Krystallform; beide sind also isodimorph. Das Succinat eines Gemisches von $\overset{+}{\alpha}$- und $\overset{-}{\beta}$-Borneol krystallisirt stets nur in der rhomboëdrischen Form, das $\overset{-}{\beta}$-Borneolsuccinat ist also monomorph und mit dem $\overset{+}{\alpha}$-Succinat isomorph. Ebenso mit dem $\overset{-}{\alpha}$-Succinat. Dieses wurde durch Krystallisation von $\overset{-}{\beta}$-Borneolsuccinat für sich und von Gemischen desselben mit den Succinaten von $\overset{+}{\alpha}$ und $\overset{-}{\alpha}$ direct nachgewiesen, stets wurde aber nur die rhomboëdrische Form erhalten. Der Schmelzpunkt und die specifische Drehung solcher Gemenge sinkt mit dem Gehalt an $\overset{-}{\beta}$-Borneol:

Schmelzpunkt . . .	78°	76°	74°	72°	71°	66°
$[\alpha]_D$	+30	+22	+15	+10	+8	−10

Das *Succinat des racemischen Borneols* ($\overset{+}{\alpha}$, $\overset{-}{\alpha}$) bildet nur kleine opake Krystalle, die von denen der einzelnen Borneole verschieden sind. — Da die hexagonale Krystallform des Borneolsuccinats der des Borneols und Camphers sehr nahe kommt, so scheint der Uebergang der Gruppe CO in CHOR keinen merklichen Einfluſs auf die Form auszuüben, während die Verwandlung in CH_2 sich mehr bemerkbar macht. *S.*

Alexander Ginzberg. Ueber Sobrerol [Δ^6-Menthen-2,8-diol][2]. — Präparate von Sobrerol, einerseits aus schwach linksdrehendem ($[\alpha]_D = -$ 8° 41′) Pinen vom Siedep. 154,5 bis 155° nach Sobrero, andererseits aus Pinol nach Wallach dargestellt, erwiesen sich identisch, schmolzen bei 130 bis 131° und siedeten bei 270 bis 271°. Je 5 g der Präparate wurden mit Kaliumpermanganat nach bekannten Vorschriften oxydirt, die zur Trockne gedampften Oxydationsproducte mit Aether extrahirt und durch Verdunsten der ätherischen Lösung aus beiden Präparaten der gleiche vier-

---

[1]) Compt. rend. 124, 86—88, Camphol-Borneol. — [2]) Ber. 29, 1195—1198.

säurige Alkohol $C_{10}H_{20}O_4$ erhalten, welcher von Wagner[1]) als Sobreritrit bezeichnet worden ist. Sobreritrit ist sehr hygroskopisch, krystallisirt aus Wasser mit 2 H_2O und schmilzt dann bei 100 bis 105°. Der Schmelzpunkt der wasserfreien Substanz liegt bei 155,5 bis 156°; dieselbe wird durch Umkrystallisiren aus absolutem Alkohol im Exsiccator, oder durch Erhitzen der wasserhaltigen Substanz auf 120° erhalten. Sobreritrit krystallisirt monoklin. Die Krystalle sind von Michailowsky gemessen worden. Bei der Oxydation mit Permanganat in der Kälte (5,6 g in 3 procentiger wässeriger Lösung) lieferte der Alkohol (2,7 g) neben Essigsäure und einer geringen Menge Terebinsäure hauptsächlich Terpenylsäure. Demnach ist Sobreritrit Menthan - 1, 2, 6, 8 - tetraol und Sobrerol Δ^6 - Menthen - 2, 8 - diol = Δ^1 - Menthen - 6, 8 - diol. Entgegen der Angabe von Wallach[2]) liefert das Sobrerol (8 g) beim Erhitzen mit Essigsäureanhydrid (10 g) auf 105 bis 115° während 10 Stunden ein Diacetat, $C_{10}H_{16}(C_2H_3O_2)_2$ (6,2 g). Dasselbe siedet im luftverdünnten Raum bei 159 bis 161,5°, ist eine angenehm riechende, schwer bewegliche Flüssigkeit von sehr bitterem und schwach brennendem Geschmack und besitzt die Dichte

$$d\,\frac{18^0}{0^0} = 1{,}0385.$$

Kp.

Haarmann und Reimer, Holzminden. Bildung von wohlriechenden Ketonen[3]). — Man erhält ein neues *wohlriechendes Keton* (sog. *künstliches Veilchenketon*), wenn man Citral und Aceton zu gleichen Theilen mit Alkalien in ätherischer Lösung behandelt und das Reactionsproduct der fractionirten Destillation bei einem Druck von über 12 mm unterwirft. Das so erzielte Product wird durch Behandeln mit verdünnten Säuren in ein isomeres wohlriechendes Keton, $C_{13}H_{20}O$, verwandelt, welches unter einem Druck von 12 mm bei 128° siedet, ein spec. Gew. 0,935 und einen Brechungscoëfficienten 1,507 besitzt. In Wasser ist es unlöslich, dagegen leicht löslich in Alkohol und Benzol. *Sd.*

M. Otto und A. Verley. Gewinnung von Geraniolàthern[4]). — Man führt die in gewissen Pflanzen vorkommenden isomeren Alkohole, $C_{10}H_{18}O$, zur Trennung von den Terpenen und Camphenen durch Behandlung mit Säurechloriden oder Alkylchloriden in Gegenwart von Natrium in ihre Ester oder Aether über und reinigt letztere durch fractionirte Destillation oder Destillation

[1]) Ber. 27, 1648. — [2]) Ann. Chem. 259, 316. — [3]) Chemikerzeit. 20, 329; Amer. Pat. Nr. 556 943 v. 11. Mai 1893. — [4]) Chemikerzeit. 20, 204; Engl. Pat. Nr. 18 509 v. 29. September 1894.

mit Wasserdampf. Durch Verseifung der Ester mit alkoholischem Kali können die Alkohole rein erhalten werden. Als Chloride kommen Butyrylchlorid, Valerylchlorid, Benzoylchlorid und Benzylchlorid in Betracht. *Sd.*

Ferd. Tiemann und R. Schmidt. Ueber die Verbindungen der Citronellareihe [1]). — 1. *Citronellal*, $C_{10}H_{18}O$. Dieser Aldehyd findet sich in vielen ätherischen Oelen, so z. B. im Melissenöl, Citronellaöl, im Oel von Eucalyptus maculata var. citriodora etc. und ist aus Citronellaöl mit Hülfe von Natriumbisulfit leicht abzuscheiden. Man schüttelt mit dem gleichen Volumen Aether versetztes Citronellaöl mit Natriumbisulfit bis zum Eintreten der Reaction und kühlt dann möglichst stark. Die abgeschiedene Krystallmasse wird nach Verlauf von einigen Stunden stark abgepreſst und durch Waschen mit Aether von anhaftendem Oel befreit. Die Zerlegung der Doppelverbindung muſs mit Vorsicht geschehen, weil Citronellal ein leicht veränderlicher Körper ist. Man überschichtet daher die mit Wasser zu einem Brei angeriebene Bisulfitverbindung mit Aether und fügt Natronlauge in kleinen Portionen, schlieſslich im Ueberschuſs zu. Der Aether nimmt dann den Aldehyd schneller auf, als ihn die Natronlauge zersetzen kann. Citronellal siedet unter gewöhnlichem Druck bei 205 bis 208° unter 25 mm Druck bei 103 bis 105°; spec. Gewicht $= 0{,}8538$ bei 17,5°, $[\alpha]_D = + 12^\circ 30'$, Brechungsindex $n_D = 1{,}4481$, Molekularrefraction berechnet 47,92, gefunden 48,29. 2. *Citronellaldoxim* und 3. *Nitril der Citronellsäure* sind von Semmler [2]) dargestellt und näher beschrieben worden. 4. *Citronellsäure*, $C_{10}H_{18}O_2$. Dieselbe ist sowohl von Semmler [2]), sowie von Kremers [3]) durch Oxydation von Citronellal mit Silberoxyd dargestellt worden und entsteht (Semmler) bequemer durch Verseifen des Citronellnitrils mit alkoholischer Kalilauge. Die Säure siedet unter gewöhnlichem Druck bei 257°, unter 10 mm bei 143,5° und erinnert im Geruch an Caprinsäure. Specifisches Gewicht bei $20^\circ = 0{,}9308$, $n_D = 1{,}4545$, Molekularrefraction berechnet 49,60, gefunden 49,50. 5. *Citronellol*, $C_{10}H_{20}O$, der entsprechende Alkohol, entsteht durch Reduction mit Natriumamalgam, indem 50 g Citronellal in 600 bis 700 g absolutem Alkohol gelöst, und in die Lösung 1000 g 5 proc. Amalgam in kleinen Portionen und 150 g Eisessig so allmählich eingetragen werden, daſs die Flüssigkeit stets schwach sauer reagirt und eine Temperaturerhöhung ver-

---

[1]) Ber. **29**, 903—926. — [2]) Ber. **26**, 2255. — [3]) Amer. Chem. J. **14**, 203.

mieden wird. Nach beendeter Reaction wird einige Stunden zur Zerstörung von unverändertem Citronellal mit 50 bis 60 g Aetzkali gekocht, Wasser hinzugefügt und das Citronellol mit Wasserdampf übergetrieben. Der Alkohol, dessen Ausbeute 80 Proc. der Theorie beträgt, wird durch das phtalestersaure Natriumsalz gereinigt. Citronellol siedet unter 17 mm bei 117 bis 118°, unter 10 mm bei 108 bis 109°. Specifisches Gewicht bei 17,5° = 0,8565, $[\alpha]_D = + 4°$ bei 17,5°, $n_D = 1,45659$, Molekularrefraction berechnet 49,26, gefunden 49,57. Der Geruch dieses d-Citronellols ist voller und süfslicher als der des Geraniols. Citronellol ist im Gegensatz zum Citronellal eine relativ beständige Substanz und liefert mit Leichtigkeit Ester. Citronellylacetat entsteht beim Kochen des Alkohols mit Essigsäureanhydrid und siedet unter 15 mm bei 119 bis 121°. Specifisches Gewicht bei 17,5° = 0,8928, $[\alpha]_D = + 2,37°$, $n_D = 1,4456$ bei 17,5°, Molekularrefraction berechnet 58,81, gefunden 59,56. Citronellylformiat bildet sich durch zweitägiges Stehen des Alkohols mit wasserfreier Ameisensäure und siedet etwas niedriger als Citronellol, nämlich unter 10 mm bei 97 bis 100°. Auch Geranylformiat, welches aus Geraniol auf die gleiche Weise entsteht, siedet niedriger — 113 bis 114° bei 15 mm — als Geraniol — 118 bis 120° bei 15 mm. Beim Schütteln mit 10 proc. Schwefelsäure nimmt Citronellol ein Molekül H_2O auf; das wahrscheinlich entstehende Glycol, zähflüssiges, farbloses Oel vom Siedep. 144 bis 146° unter 10 mm, regenerirt beim Behandeln mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat das Citronellol. Dieses ist beständig und vermag kein Wasser mehr abzuspalten. Bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat geht die Citronellsäure nach früheren Versuchen von Semmler [1]) und von Kremers [2]) zunächst in eine Dioxydihydrocitronellsäure und diese bei fortgesetzter Oxydation in eine zweibasische Säure, $C_7H_{12}O_4$, über, welche entgegen der Ansicht jener beiden Autoren mit β-Methyladipinsäure identisch ist. (Vgl. auch Barbier und Bouveault: Ueber Citronellol.) Die Darstellung der Säure geschieht folgendermafsen: 20 g Citronellal werden mit ca. 1000 g Eiswasser geschüttelt und allmählich mit einer Lösung von 40 g Kaliumpermanganat in 1000 g Eiswasser versetzt. Die vom Manganschlamm abfiltrirte Flüssigkeit wird unter Zusatz von 40 g Kaliumbichromat und 50 g Schwefelsäure auf dem Wasserbade bis zur völligen Reduction der Chromsäure erhitzt und im Dampfstrom concentrirt. Die ersten Antheile des Destillats enthalten reichliche

---

[1]) Ber. 26, 2256. — [2]) Amer. Chem. J. 14, 203.

Mengen Aceton, welches daraus in Form seines p-Bromphenylhydrazons vom Schmelzp. 94° abgeschieden werden kann. Die rückständige Lösung wird durch Zusatz von Soda von Chromverbindungen befreit, bei gelinder Wärme mit Permanganat bis zur Beständigkeit der rothen Färbung behandelt, vom Manganschlamm abfiltrirt, die entstandene Oxalsäure mit Chlorcalcium ausgefällt und abfiltrirt, das Filtrat stark mit Schwefelsäure angesäuert und mit Aether ausgeschüttelt. Dieser hinterläſst beim Verdunsten eine gewöhnlich bald krystallisirende Säure, welche durch ihr Kupfersalz, wenn nöthig, gereinigt wird. Die Säure wird von allen Lösungsmitteln, mit Ausnahme von Petroläther, leicht aufgenommen und aus der Benzollösung durch Ligroin in Nadeln gefällt. So lange der Säure noch geringe Verunreinigungen anhaften, fällt sie gelatinös. Die reine Säure schmilzt bei 84 bis 85°, siedet unter 14,5 mm bei 210 bis 212° und ist identisch mit der β-Methyladipinsäure aus d-Pulegon. Eine 33 proc. Lösung der Säure dreht im 1 dcm-Rohr 2° nach rechts. Die β-Methyladipinsäure enthält ein asymmetrisches Kohlenstoffatom, sie existirt demnach in zwei optisch-activen und in der racemischen Modification. Daraus erklärt sich die Differenz der Schmelzp. 82 bis 96° bei den verschiedenen Beobachtern. — Die Constitution der β-Methyladipinsäure, sowie ihre Entstehung aus Menthol, Menthon, Pulegon etc. wird ausführlich erörtert und für das Citronellol eine Constitutionsformel abgeleitet, welche von Barbier und Bouveault ebenfalls für ihr Rhodinol (Gemenge von d- und l-Citronellol) in Anspruch genommen, durch die folgenden Versuchsergebnisse für das Citronellol sicher gestellt wird. — *Umwandlung des Citronellals in einen cyklischen Alkohol.* Das Citronellol selbst ist, wie erwähnt, eine zur Ringschlieſsung nicht geneigte Verbindung. Im Gegensatz hierzu lagert sich das Citronellal leicht zu einem isomeren cyklischen Alkohol, $C_{10}H_{18}O$, dem Isopulegol, um unter folgenden Bedingungen: Gleiche Gewichtstheile Citronellal und Essigsäureanhydrid werden entweder für sich allein 10 bis 12 Stunden im Autoclaven auf 180 bis 200° oder nach Zusatz von etwas geschmolzenem Natriumacetat 15 bis 20 Stunden im Oelbade auf 150 bis 160° erhitzt. Das mit Soda gewaschene Reactionsproduct wird mit Wasserdampf destillirt; es besteht aus einem rechtsdrehenden Kohlenwasserstoff und dem nach Menthylacetat riechenden Essigester eines cyklischen Alkohols neben unverändertem Citronellal. Man verseift mit alkoholischer Kalilauge, welche das Citronellal verharzt. Der durch Dampfdestillation isolirte Alkohol siedet unter 15 mm bei 85 bis 95°

und dreht in Folge von beigemengtem Kohlenwasserstoff schwach nach rechts; er wird durch das phtalestersaure Natrium gereinigt und siedet dann bei 91° unter 13 mm Druck. Specifisches Gewicht bei 17,5° = 0,9154, $[\alpha]_D = - 2° 40'$, $n_D = 1,47292$, Molekularrefraction berechnet 47,16, gefunden 47,20. Der Alkohol besitzt einen mentholartigen Geruch und sollte der dem Pulegon entsprechende Alkohol sein. Allein ein durch Reduction von Pulegon mit Natrium und Alkohol dargestelltes Präparat, welches neben Menthol wesentlich aus Pulegol bestand, siedete unter 14 mm erst um 105°, drehte jedoch in der gleichen Weise wie der Alkohol aus Citronellal. Da die Ursache der Siedepunktsdifferenz noch nicht aufgeklärt werden konnte, wird der Alkohol aus Citronellal vorläufig als Isopulegol bezeichnet. Bei der Oxydation mit der berechneten Menge Chromsäure in Eisessig wird das Isopulegol sehr leicht in ein Keton übergeführt, welches noch nicht rein erhalten werden konnte, da immer unter Acetonabspaltung eine theilweise noch weiter gehende Oxydation eintrat. Der Siedepunkt des neuen, noch unreinen Ketons liegt unter 13 mm bei 85 bis 90°, während Pulegon unter 14 mm bei 99 bis 101° überging. Dagegen war das Pulegon aus Isopulegol gleich dem natürlichen Pulegon rechtsdrehend. Die Natriumbisulfitverbindung des natürlichen Pulegons entstand nicht aus dem künstlichen Pulegon, ebensowenig das Oxim von Beckmann und Pleifsner. Es entstehen vielmehr zwei isomere, bei 120 bis 121° bezw. bei 134° schmelzende Oxime, von welchen das erste mit Wasserdämpfen flüchtig ist und mit dem von Wallach dargestellten normalen Pulegonoxim vom Schmelzp. 118 bis 119° identisch sein dürfte. Ebenso scheint das bei 173° schmelzende Semicarbazon des Isopulegons mit dem Semicarbazon des Pulegons, welches nach Baeyer bei 172° schmilzt, identisch zu sein. Gleich dem natürlichen Pulegon vermag auch das künstliche an die doppelte Bindung leicht Wasser bezw. Alkohol zu addiren. So entstand einmal bei der Reduction von Citronellal bei Gegenwart von gröfseren Mengen Schwefelsäure ein cyklisch secundärer Alkohol, welcher bei der Oxydation ein Keton, $C_{12}H_{22}O_2$, lieferte. Dieses enthält die Elemente des Alkohols mehr als Pulegon und wurde in Form eines in Blättchen vom Schmelzp. 114° krystallisirenden Oxims, $C_{12}H_{23}NO_2$, analysirt. Vorläufig wird die Identität zwischen dem künstlichen Pulegon und dem Pulegon aus dem Poleyöl, sowie die zwischen den entsprechenden Alkoholen noch unentschieden gelassen, da die beobachteten Differenzen noch nicht ihre genügende Erklärung finden, wenn diese nicht in der von Bar-

bier und Bouveault gemachten Beobachtung zu suchen ist, dafs Rhodinol (also ein Gemenge von d- und l-Citronellol) bei der Oxydation mit Chromsäuremischung neben Rhodinal auch in kleiner Menge Menthon liefert. Dies Menthon könnte nach Ansicht der Verfasser seine Entstehung einer Umlagerung des isomeren Isopulegols verdanken, und damit würden die niedrigen Siedepunkte der neuen Substanzen erklärt sein, da das niedriger siedende Menthon den Siedepunkt herabdrücken würde. Aus den folgenden Versuchen geht nämlich hervor, dafs Isopulegon und Pulegon und damit auch die entsprechenden Alkohole die gleichen Structurformeln besitzen. Pulegonsemicarbazon regenerirt beim Kochen mit verdünnten Säuren das Pulegon; nicht so das Semicarbazon des Isopulegons, welches vielmehr hierbei neben Aceton ein Keton, $C_7H_{12}O$, liefert. Dieses Keton wird leicht erhalten, wenn man das bei 121° schmelzende, mit Wasserdämpfen flüchtige Oxim sowohl des Pulegons, wie des Isopulegons einige Zeit mit verdünnter alkoholischer Schwefelsäure kocht. Man verdünnt mit Wasser, schüttelt mit Aether aus, verdunstet diesen gröfstentheils und behandelt den Rückstand mit Natriumbisulfit. Durch Zersetzung der Doppelverbindung entsteht das bei 169° siedende Methylhexanon von Wallach[1]). — *Natürliches Vorkommen von Verbindungen der Citronellalreihe.* Die Anwesenheit von Citronellal im Citral hat O. Doebner[2]) nachgewiesen. Auch im Citral, welches aus Lemongrasöl stammt, ist Citronellal enthalten. Reines Geraniol ist optisch ein völlig inactiver Alkohol; dagegen sind die aus den verschiedenen ätherischen Oelen isolirten Geraniole stets activ und verdanken diese Eigenschaft gröfseren oder geringeren Beimengungen von optisch activen Citronellolen. — Das Reuniol von Hesse[3]) und das Rhodinol von Barbier und Bouveault sind nichts anderes, als solche Gemenge von Geraniol mit Citronellol, aus welchen dieser Alkohol zu isoliren ist, weil er bei Weitem beständiger als Geraniol ist. Wenn man daher ein Gemenge beider Alkohole der zersetzenden Wirkung starker chemischer Agentien aussetzt, so wird Geraniol zuerst angegriffen, bezw. verändert oder zerstört. Man kann daher das Citronellol mit Phtalsäureanhydrid, oder nach dem Verfahren von Barbier und Bouveault, mit Benzoylchlorid isoliren. Diese Methoden versagen jedoch, wenn es sich um geringe Mengen Citronellol handelt. Verfasser haben daher folgende Methode

---

[1]) Ann. Chem. 289, 338. — [2]) Ber. 27, 2026. — [3]) J. pr. Chem. 50, 474.

ausgearbeitet, welche gute Resultate giebt: Eine gut gekühlte Lösung von 100 g des Alkoholgemenges in 100 g absolutem Aether wird in ein auf — 10° abgekühltes Gemenge von 60 g Phosphortrichlorid und 100 g absolutem Aether so langsam eingetragen, dafs die Temperatur der Lösung niemals über 0° steigt. Das Gemisch bleibt vier bis fünf Tage bei Zimmertemperatur stehen. Dann wird auf Eis gegossen, die ätherische Schicht mit Eiswasser gewaschen und mit Natronlauge ausgeschüttelt. Im Aether bleibt Geranylchlorid mit einem Kohlenwasserstoff gemengt zurück. Die Natronlauge nimmt eine chlorhaltige Citronellylphosphorigestersäure noch unbekannter Constitution auf. Noch vorhandene neutrale Verunreinigungen werden durch Schütteln mit Aether entfernt, die Estersäure durch Erwärmen mit starker Alkalilauge auf dem Wasserbade verseift und das in Freiheit gesetzte Citronellol mit Wasserdampf übergetrieben und im Vacuum rectificirt. Mit Hülfe dieses Verfahrens, bei welchem das Phosphortrichlorid nicht durch Phosphoroxychlorid oder Phosphorpentachlorid ersetzt werden kann, sind in einer Reihe von Geraniolpräparaten noch bis zu 5 Proc. Citronellol aufgefunden worden. — *Zusammensetzung einiger ätherischer Oele.* a) *Rosenöl.* Die Alkohole des türkischen Rosenöls sieden unter 12 mm bei 112 bis 116° und betragen etwa 80 Proc. des Oeles. Sie bestehen aus 75 Proc. Geraniol und 25 Proc. Citronellol. Das Citronellol des Rosenöls ist linksdrehend und also der optische Antipode des d-Citronellols aus Citronellal. Für dasselbe wird der Name Rhodinol beibehalten. Rhodinol (l-Citronellol) siedet unter 15 mm bei 113 bis 114°. Specifisches Gewicht bei 20° = 0,8612, $[\alpha]_D = -4° 20'$, $n_D = 1{,}45789$, Molekularrefraction berechnet 49,26, gefunden 49,43. Die β-Methyladipinsäure aus Rhodinol dreht in 33 proc. wässeriger Lösung 2° nach links und schmilzt gleich der d-β-Methyladipinsäure bei 84,5°. Die racemische Säure krystallisirt in Nadeln vom Schmelzp. 93 bis 94°. b) *Spanisches Geraniumöl* enthält 70 Proc. Alkohole, welche unter 15 mm bei 108 bis 120° sieden und zu 65 Proc. aus Geraniol, zu 35 Proc. aus einem Gemenge von d- und l-Citronellol (Drehung — 1° 12′) bestehen. c) *Afrikanisches Geraniumöl* enthält 75 Proc. Alkohole, welche zu $^4/_5$ aus Geraniol und zu $^1/_5$ aus d- und l-Citronellol (Drehung = — 1° 20′) bestehen. d) *Reunion-Geraniumöl* liefert 80 Proc. Alkohole vom Siedep. 90 bis 115° unter 12 mm Druck. Dieselben bestehen zur Hälfte aus Geraniol, zur Hälfte aus d- und l-Citronellol, welches mit einer geringen Menge eines unangenehm linaloolartig riechenden Alkohols verunreinigt war. Dieser Alkohol

wird durch Erhitzen mit Phtalsäureanhydrid, Camphersäureanhydrid etc. zerstört. Das Reuniol von Hesse besteht ebenfalls etwa zu gleichen Theilen aus Geraniol und einem Gemisch von d- und l-Citronellol, welches 2° 15′ im 1 dcm-Rohr nach links dreht, also viel überschüssiges l-Citronellol (Rhodinol) enthält. Durch Oxydation solcher Gemische entsteht eine β-Methyladipinsäure vom Schmelzp. 89 bis 90°, welche in 33 proc. wässeriger Lösung nur noch — 0° 10′ dreht und durch Umkrystallisiren aus Benzol die reine racemische Säure vom Schmelzp. 93 bis 94° liefert. *Kp.*

Ferd. Tiemann und Paul Krüger. Ueber zwei sauerstoffhaltige Basen aus Citronellaldoxim [1]). — Citronellaldoxim erleidet beim mehrstündigen Stehen mit 40 proc. Schwefelsäure eine Umlagerung in eine isomere Verbindung, welche sich als eine Ketonbase, $C_{10}H_{19}NO$, erweist. Dieselbe wird der alkalisch gemachten Lösung durch Ausschütteln mit Aether entzogen, siedet unter 13 mm bei 118° und bildet mit mehrbasischen Säuren gut krystallisirende saure Salze. Die Acetylverbindung der Base, durch Erhitzen derselben mit Essigsäureanhydrid erhalten, siedet unter 12 mm bei 142°. Unter Aufnahme von zwei Atomen Wasserstoff bei der Behandlung mit 20 proc. Essigsäure und Eisenfeile geht sie in eine Oxybase, $C_{10}H_{21}NO$, über. Die Reduction wird auf dem Wasserbade zu Ende geführt und die gebildete hydrirte Base aus der alkalisch gemachten Lösung im Dampfstrom abgetrieben. Sie ist in viel Wasser löslich und wird der wässerigen Lösung durch Aether entzogen. Sie zieht mit grofser Begierde Kohlensäure an und siedet unter 12 mm Druck bei 125°. Ihr Acetat entsteht durch Versetzen einer Benzollösung der Base mit etwas weniger als der berechneten Menge Eisessig und Fällen mit Ligroin. Das Salz besitzt die Zusammensetzung $C_{10}H_{21}NO . C_2H_4O_2$ und krystallisirt aus warmem, ligroïnhaltigem Benzol in feinen, bei 137° schmelzenden, weifsen Nadeln. Mit Rücksicht darauf, dafs sich Citronellal so leicht in Isopulegol umlagert, betrachten die Verfasser zunächst unter Vorbehalt die beiden beschriebenen Basen als Amino-4-menthon und Amino-4-menthol. *Kp.*

Ph. Barbier und L. Bouveault. Synthèse de la méthylhepténone naturelle [2]). — Mit *natürlichem Methylheptenon* bezeichnen Verfasser ein aus Lemongrafsöl und Linaloëöl, auch durch Oxydation von Licareol, Licarhodol, Lemonol (Geraniol) und Le-

[1]) Ber. 29, 926—928. — [2]) Compt. rend. 122, 1422—1424.

monal (Citral) erhaltenes ungesättigtes Keton, $C_8H_{14}O$, dessen Constitution $(CH_3)_2C=CH-CH_2-CH_2-CO-CH_3$ durch Tiemann bestätigt wurde. Verfasser sind nun durch Synthese, ausgehend von dem Amylendibromid, $(CH_3)_2.CBr-CH_2.CH_2Br$, zu demselben Körper gelangt. Das Dibromid wurde aus Dimethylallen, einem schwierig darzustellenden Körper, erhalten; läfst man darauf 2 Mol. Natriumacetessigester in Aether suspendirt bei Gegenwart von überschüssigem Acetessigester 24 Stunden bei Siedehitze einwirken, so hinterbleibt nach dem Verjagen des Aethers und Steigern der Temperatur auf 150° das bei 10 mm Druck bei 112 bis 115° siedende *Isoamenylacetylaceton*,



Dies Diketon wird unter Bildung von Essigsäure und Methylheptenon durch Erwärmen mit concentrirter Natronlauge zersetzt und das Monoketon, welches denselben Siedep. 170 bis 172° und gleichen Geruch mit dem natürlichen zeigt, wird mit Wasserdampf übergetrieben. Das Semicarbazon schmilzt bei 133,5 bis 134°. Neben dem Keton wird noch ein Oel erhalten, welches aus dem Diketon $C_{10}H_{16}O_2$ und $C_{10}H_{14}O$ besteht. Der zweite Körper bildet ein bei 192 bis 193° schmelzendes, ätherunlösliches Semicarbazon. In einem Keton scheint die Wasserabspaltung unter Ringschlufs erfolgt zu sein. *Mr.*

A. Reychler. Ueber Geranylchlorid[1]). — Nach den Beobachtungen von Barbier[2]) entsteht durch Einwirkung von gasförmiger Salzsäure auf Geraniol nicht das Geranylchlorid, $C_{10}H_{17}Cl$, sondern das Bichlorhydrat, $C_{10}H_{18}Cl_2$. Es gelang dem Verfasser nicht, aus dieser Verbindung durch Kochen mit Wasser ein Molekül Chlorwasserstoff abzuspalten. Bei der Destillation mit Wasserdampf wurden Fractionen erhalten, welche in ihrer Zusammensetzung zwischen $C_{10}H_{18}Cl_2$, $C_{10}H_{17}Cl$ und $C_{10}H_{18}O$ schwankten. Beim Einleiten der auf ein Molekül berechneten Menge Chlorwasserstoff in die einem Molekül entsprechende Menge Geraniol entstand ein Oel, welches zu viel Chlor und noch Sauerstoff enthielt. Durch $2^1/_2$ stündiges Kochen einer der bei der Destillation mit Wasserdampf erhaltenen Fractionen mit alkoholischem Kali und Destillation des Reactionsproductes mit Wasserdampf wurde ein Oel isolirt, welches nach dem Trocknen bei 195 bis 225°, zum gröfsten Theil jedoch zwischen 210 bis 225° überging und die Zusammensetzung des Geraniols besafs. Trotzdem das specifische

[1]) Bull. soc. chim. 15, 364—366. — [2]) Compt. rend. 117, 120.

Gewicht ($d^{15^0} = 0{,}8612$) und der Brechungsindex ($n_D = 1{,}46464$) zu niedrig gefunden wurden, glaubt der Verfasser doch, dafs in der Substanz zurückgebildetes Geraniol vorliegt. *Kp.*

H. Erdmann und P. Huth. Zur Kenntnifs des Rhodinols oder Geraniols [1]). — Verfasser haben aus dem Geraniol, wie aus dem Rhodinol von Barbier und dem Reuniol von Hesse, das gleiche Diphenylurethan, $(C_6H_5)_2N.CO.OC_{10}H_{17}$, erhalten, dessen Darstellungsmethode nicht näher mitgetheilt wird. Die neue Verbindung schmilzt bei 83 bis 84°, krystallisirt aus verdünntem Alkohol in langen, seideglänzenden Nadeln und ist vermöge ihrer hervorragenden Krystallisationsfähigkeit zur raschen und sicheren Identificirung des Geraniols besonders geeignet. Durch den Umstand, dafs die drei oben genannten Substanzen das gleiche Urethan liefern, glauben sich die Verfasser zu dem Schlufs berechtigt, dafs die Alkohole, welche in ihnen enthalten sind, identisch seien, und wollen das Geraniol und Reuniol aus der wissenschaftlichen Literatur gestrichen wissen. Das Unzutreffende dieser Schlufsfolgerung und der daran geknüpften Forderung ist durch die Arbeiten von Bertram und Gildemeister, Hesse, Wallach und Barbier (siehe diese) mit aller Schärfe nachgewiesen worden. *Kp.*

H. Erdmann und P. Huth. Ueber die Identität von Rhodinol, Geraniol und Reuniol [2]). — Durch Darstellung des *Diphenylurethans* aus allen drei Substanzen soll die Identität derselben bewiesen sein. *Ld.*

A. Hesse. Ueber die vermeintliche Identität von Reuniol, Rhodinol und Geraniol [3]). — Der Aufsatz enthält eine Kritik der unzutreffenden Schlufsfolgerungen, welche Erdmann und Huth aus ihren Versuchen gezogen hatten. Unter Verweisung auf die frühere Arbeit des Verfassers [4]), des Entdeckers des Reuniols, wird nochmals ausdrücklich hervorgehoben, dafs das von Barbier aus Reuniongeraniumöl dargestellte Rhodinol ein unreines Reuniol ist, insofern es neben Reuniol und Geraniol auch noch nichtalkoholische Bestandtheile enthält, während Reuniol hiervon frei ist und nur noch einen geringeren Gehalt von Geraniol aufweist. Auf Bitten des Verfassers hat Wallach die weitere Untersuchung des Reuniols übernommen. (Siehe hierüber das nachfolgende Referat.) *Kp.*

---

[1]) J. pr. Chem. [N. F.] 53, 42—46. — [2]) Chem. Centr. 67, I, 312; Pharm. Zeitg. 40, 846. — [3]) J. pr. Chem. [N. F.] 53, 238—241. — [4]) Daselbst 50, 472.

O. Wallach. Ueber Reuniol[1]). — Verfasser hat das Anerbieten von Hesse, das Reuniol zu untersuchen, in der Absicht angenommen, diesen Alkohol mit dem von ihm aus Menthonoxim synthetisch dargestellten Alkohol $C_{10}H_{20}O$ [2]) zu vergleichen. Das Resultat der Untersuchung ist, dafs das Reuniol ein eigenartiger, vom Geraniol sowohl in den Eigenschaften, als auch in der Zusammensetzung völlig verschiedener Alkohol ist. Erdmann und Huth befinden sich also mit ihrer Ansicht, dafs das Reuniol aus der wissenschaftlichen Literatur zu streichen sei, in einem augenscheinlichen Irrthum. Das Reuniol hat die Zusammensetzung $C_{10}H_{20}O$, und es erscheint möglich, dafs auch Markownikoff den Alkohol schon unter Händen gehabt hat. — Das käufliche Rohreuniol wurde in der Weise von dem noch beigemengten Geraniol befreit, dafs es unter Druck sechs bis acht Stunden mit Wasser auf 240 bis 250° erhitzt wird. Hierdurch zerfällt das Geraniol in niedrig siedende Terpenkohlenwasserstoffe und hochsiedende Polymerisationsproducte, während Reuniol unter diesen Bedingungen kaum verändert wird. Durch Fractioniren des Reactionsproductes wird das Reuniol rein abgeschieden. Dasselbe siedet unter 12 bis 13 mm Druck bei 114 bis 115°; das specifische Gewicht ist $d^{22^0} = 0{,}856$ und $n_0 = 1{,}95609$. Bei der Oxydation mit Chromsäure bleibt der gröfste Theil des Reuniols unverändert, während Geraniol hierbei Citral giebt. Reuniol ist wahrscheinlich also ein tertiärer oder secundärer Alkohol. Durch verdünntes Kaliumpermanganat wird das Reuniol zu dem wasserlöslichen, syrupförmigen Glycerin $C_{10}H_{19}(OH)_3$ oxydirt, welches unter 20 mm Druck bei 195° destillirt. Beim Durchschütteln mit Permanganatlösung in der Kälte entsteht eine syrupöse, wasserlösliche Säure, welche beim Erhitzen Ameisensäure abspaltet. Wird die Oxydation in der Wärme weiter geführt, so erhält man Essigsäure und β-Methyladipinsäure, $C_7H_{12}O_4$, welche bei 86° schmolz, unter 10 mm Druck bei etwa 210° destillirte und also mit der aus Menthon und Pulegon erhältlichen Methyladipinsäure identisch ist. Mit dem primären Alkohol $C_{10}H_{20}O$ aus Menthonitril ist das Reuniol isomer. Ersterer giebt bei der Oxydation einen nach Apfelsinen riechenden Aldehyd und eine bei 257 bis 261° siedende flüssige Säure, deren Amid bei 120° schmelzende, in Wasser schwer lösliche Blättchen bildet. Bei der Oxydation mit Permanganat

---

[1]) Nachr. d. Kgl. Ges. d. Wiss. zu Göttingen, math.-phys. Classe 1896, S. 3—8; Ref.: Chem. Centr. 67, II, 809. — [2]) Ann. Chem. 277, 154; 278, 302.

geht die Säure in eine sehr leicht lösliche Pimelinsäure, $C_7H_{12}O_4$, über. Die aus Menthonitril darstellbare Säure kann dem Anschein nach auch durch Erhitzen von Menthonoxim mit Kali gewonnen werden. (Vgl. auch die Arbeiten von Barbier und Bouveault über die Reindarstellung des Rhodinols und dessen Oxydation.)

Kp.

Ph. Barbier und L. Bouveault. Ueber das Citronellal und seine Isomerie mit Rhodinal[1]). — Verfasser haben das Citronellal, $C_{10}H_{18}O$, welches von Semmler[2]) zuerst als Aldehyd erkannt und eingehender untersucht worden ist, aus indischem Melissenöl durch Fractioniren dargestellt. Die unter 10 mm zwischen 85 und 100° übergehende Fraction wurde durch die Bisulfitverbindung gereinigt und lieferte ein farbloses Oel, welches unter 10 mm bei 92° siedet und die Zusammensetzung $C_{10}H_{18}O$ besitzt. Sein Semicarbazon bildet schöne, glimmerartige Blättchen, welche in allen neutralen Lösungsmitteln mit Ausnahme von Petroläther leicht löslich sind und bei 82° schmelzen. Diese Verbindung ist die einzige, welche bei der Einwirkung von Semicarbazid entsteht, und kann daher dazu dienen, das Citronellal zu charakterisiren. Die Citronellasäure, welche entweder durch Oxydation des Aldehyds oder durch Umwandlung seines Oxims in das Nitril und dessen Verseifung entsteht, ist isomer mit der Rhodinolsäure. Um sie daher von dieser unterscheiden zu können, wurde ihr p-Toluidid dargestellt. Dieses siedet unter 10 mm unzersetzt bei 230° und erstarrt bald. In den organischen Lösungsmitteln, mit Ausnahme von Petroläther, ist es leicht löslich, krystallisirt aus 70 proc. Alkohol in langen, feinen, farblosen Nadeln und schmilzt bei 95°, während sich die entsprechende Verbindung der Rhodinolsäure bei 80,5° verflüssigt. Beide Säuren sind also verschieden. Die energische Oxydation des Citronellals lieferte neben Citronellasäure und Aceton, welches durch die Jodoformprobe nachgewiesen wurde, eine zweibasische Säure, $C_7H_{12}O_4$, welche entgegen der Ansicht von Semmler mit β-Methyladipinsäure identisch ist, da ihr Anilid bei 118° schmilzt. Aus der Bildung von Aceton und β-Methyladipinsäure bei der Oxydation des Aldehyds, sowie aus seiner Isomerie mit Rhodinal leiten Verfasser die Constitutionsformel des Citronellals ab. *Kp.*

J. Bertram und E. Gildemeister. Ueber Geraniol und Rhodinol[3]). — Die vorstehend[4]) mitgetheilte Arbeit von Erdmann

[1]) Compt. rend. 122, 795—796. — [2]) Ber. 24, 209. — [3]) J. pr. Chem. [N. F.] 53, 225—237. — [4]) Seite 1500.

und Huth wird einer eingehenden Kritik unterworfen und zunächst eine vollständige Uebersicht über die umfangreiche Literatur des Gegenstandes gegeben. Die Ergebnisse der angeführten Arbeiten werden dahin zusammengefafst, dafs die bei etwa 230° siedenden alkoholischen Bestandtheile des indischen Geraniumöles, des Citronellöles, des Rosenöles und ebenso das Licarhodol von Barbier fast ausschliefslich aus Geraniol bestehen; dafs dagegen die ätherischen Oele der Pelargoniumarten, das französische, afrikanische und Réunion-Geraniumöl, in den zwischen 225 bis 230° siedenden alkoholischen Antheilen zwar ebenfalls beträchtliche Mengen von Geraniol enthalten, dafs daneben aber noch ein neuer, vom Geraniol verschiedener Alkohol vorhanden ist. Durch die Bildung des gleichen Diphenylurethans aus dem Geraniol, Rhodinol und Reuniol haben Erdmann und Huth nur nachgewiesen, dafs die letzteren beiden Substanzen noch Geraniol enthalten. Dagegen sind Rhodinol und Reuniol nahezu identisch, aber vom Geraniol und den flüssigen Antheilen des Rosenöles vollkommen verschieden. Beim Einleiten von gasförmiger Salzsäure trüben sich Geraniol und die alkoholische Fraction des Rosenöles durch Abspaltung von Wasser schon bei gewöhnlicher Temperatur, Rhodinol-Reuniol dagegen erst beim Erhitzen. Geraniol oder Rosenöl, mit gepulvertem Chlorcalcium innig verrieben, erstarrt bei Zimmertemperatur zu einer steinharten Masse, aus welcher man nach entsprechender Reinigung durch Zersetzen mit Wasser reines Geraniol in guter Ausbeute gewinnt, und zwar aus Geraniol ungefähr 60 bis 70 Proc., aus dem Rosenöl etwa 40 bis 50 Proc. des Alkohols. Das Rhodinol-Reuniol giebt bei der gleichen Behandlung mit Chlorcalcium ein zähes, schmieriges Gemisch, welches auch nach 24 stündigem Stehen bei 5 bis 6° weich bleibt und nach der Reinigung und Zersetzung nur 5 bis 10 Proc. Geraniol giebt. Aus Geraniol oder Rosenöl werden durch Oxydation mit Chromsäuregemisch 25 bis 30 Proc. an Citral gewonnen, aus Rhodinol-Reuniol dagegen nur 5 bis 8 Proc. Daraus schliefsen die Verfasser, dafs das Rhodinol-Reuniol etwa 20 bis 30 Proc. Geraniol und 70 bis 80 Proc. eines anderen Alkohols enthält. Die Schlufsfolgerung von Erdmann und Huth bezüglich der Identität des Geraniols und des Rhodinol-Reuniols ist daher unzutreffend. Ebenso wird der Vorschlag dieser Chemiker, das Geraniol in Zukunft Rhodinol zu nennen, zurückgewiesen. Anschliefsend wird noch bemerkt, dafs bei der Behandlung des Geraniols mit Ameisensäure neben dem schon früher nachgewiesenen Terpinen auch Dipenten entsteht, dessen Anwesenheit durch An-

wendung des von Baeyer[1]) angegebenen Verfahrens mit Sicherheit festgestellt werden konnte, wonach Terpinen durch Behandlung mit Chromsäuregemisch vollständig zerstört wird, während Dipenten unangegriffen zurückbleibt. *Kp.*

Ph. Barbier und L. Bouveault. Partielle Synthese der Geraniumsäure; Constitution des Lemonols und Lemonals[2]). — Um zwischen den von Tiemann und von Barbier für das Lemonol (Geraniol) aufgestellten Formeln eine endgültige Entscheidung herbeizuführen, wurde die Geraniumsäure, $C_{10}H_{16}O_2$, welche durch Oxydation des Lemonals entsteht, synthetisch bereitet. Dazu wurde natürliches Methylheptenon, $C_8H_{14}O$, mit Jodessigsäureäthylester bei Gegenwart von Zink nach der Methode von Saytzeff-Reformatzky[3]) condensirt, das in bekannter Weise entstehende Condensationsproduct mit Wasser zersetzt und so der Ester einer Oxysäure, $C_{10}H_{18}O_3$, als farbloses Oel von schwachem Geruch erhalten, welches unter 7 mm Druck bei 125 bis 135° siedet. Durch Kochen mit Essigsäureanhydrid wird der Ester in ein sehr beständiges Acetat übergeführt, welches unter 7 mm Druck ungefähr bei 140°, unter gewöhnlichem Druck bei 250° siedet. Durch Kochen mit Eisessig und etwas Chlorzink spaltet der Ester Wasser ab, und es entsteht eine Flüssigkeit von wenig angenehmem Geruch, welche unter 7 mm Druck bei 110 bis 120° siedet und die Zusammensetzung des Aethylesters der Geraniumsäure besitzt. — Die durch Verseifung aus dem obigen Ester erhaltene Oxysäure $C_{10}H_{18}O_3$ ist eine zähe Flüssigkeit, siedet unzersetzt unter 7 mm Druck bei 170° und ist weniger beständig, als ihr Aethyl ester. Denn beim Kochen mit Essigsäureanhydrid geht sie unter Verlust von einem Molekül Wasser in eine Säure, $C_{10}H_{16}O_2$, über, welche sich als durchaus mit der Geraniumsäure identisch erweist: Sie siedet unter 10 mm Druck ungefähr bei 150°, besitzt den gleichen Geruch und wird durch Schwefelsäure in die bei 103 bis 104° schmelzende Isogeraniumsäure umgewandelt. Durch diese Synthese der Geraniumsäure halten die Verfasser die von Tiemann für das Lemonol (Geraniol) aufgestellte Formel für bewiesen. *Kp.*

Ph. Barbier und L. Bouveault. Gewinnung von Rhodinol aus Pelargoniumöl und Rosenöl; Identität dieser beiden Alkohole[4]). — In früheren Arbeiten[5]) hatte Barbier nachgewiesen,

---

[1]) Ber. 27, 815. — [2]) Compt. rend. 122, 393—395. — [3]) Ber. 20, 1210; 28, 2838. — [4]) Compt. rend. 122, 529—531. — [5]) Daselbst 117, 1092; 119, 281 und 334.

dafs die alkoholischen Bestandtheile des Oeles von Pelargonium odoratissimum und des Rosenöles identisch, dagegen vom Geraniol verschieden seien. Die gegentheilige Behauptung von Erdmann und Huth ist unrichtig. Diese haben lediglich bewiesen, dafs in diesem alkoholischen Bestandtheile des Pelargonium- und Rosenöles, dem Rhodinol, noch Geraniol enthalten ist. Daneben enthält das Rhodinol noch einen neuen Alkohol, welcher auf dem gleich zu beschreibenden Wege rein dargestellt wurde. Das Reuniol von Hesse[1]) enthält ebenfalls beide Alkohole, ist aber reicher an der neuen Verbindung. Um das Geraniol aus dem mit Rhodinol bezeichneten, aus dem Pelargoniumöl dargestellten Alkoholgemisch zu entfernen, wurde das letztere mit Benzoylchlorid in äquimolekularen Mengen 12 Stunden auf 140 bis 160° erhitzt. Hierdurch wird das Geraniol nach früheren Erfahrungen nicht in den Benzoëester, sondern in ein Terpen und in Geranyloxyd, $(C_{10}H_{17})_2O$, umgewandelt. Der neue Alkohol dagegen wird in das Benzoat übergeführt, welches unter 10 mm Druck bei 180 bis 220° übergeht und durch Verseifung mit alkoholischem Kali den Alkohol rein liefert. Dieser, für welchen der Name Rhodinol beibehalten wird, besitzt die Zusammensetzung $C_{10}H_{20}O$ und stellt ein farbloses, leicht flüssiges Oel von angenehmem Rosengeruch dar, welches unter 10 mm Druck bei 110° siedet, das spec. Gewicht $d^0 = 0{,}8731$ und eine optische Drehung $[\alpha]_D = -2^{\circ}\,11'$ besitzt. Sein Acetat, eine farblose Flüssigkeit von angenehmem Geruch, siedet unter 10 mm Druck bei 115°. Die in gleicher Weise behandelte, bei 110 bis 115° unter 10 mm Druck siedende Fraction des Rosenöles lieferte den gleichen Alkohol, $C_{10}H_{20}O$, vom gleichen Siedepunkte, ebenfalls linksdrehend und von dem spec. Gewicht $d^0 = 0{,}8750$. Die Verfasser schätzen den Gehalt der beiden Oele an Rhodinol auf höchstens 20 Proc. *Kp.*

Ph. Barbier und L. Bouveault. Constitution des Rhodinols[2]). — Das auf vorstehend beschriebene Weise rein dargestellte Rhodinol, $C_{10}H_{20}O$, aus Pelargoniumöl lieferte bei der Oxydation mit Chromsäuremischung einen unter 10 mm Druck bei 90° siedenden Aldehyd, $C_{10}H_{18}O$, Rhodinal, von starkem Pfefferminzgeruch, eine einbasische, ölige, unangenehm riechende Säure, $C_{10}H_{18}O_2$, Rhodinolsäure, welche unter 10 mm Druck bei 147° siedet, ein Molekül Brom addirt und ein charakteristisches Paratoluidid liefert. Das letztere bildet feine, leicht lösliche Nadeln, welche bei 92° schmelzen und unter 10 mm Druck bei 235 bis 240° destilliren. An weiteren

[1]) J. prakt. Chem. [N. F.] 50, 476. — [2]) Compt. rend. 122, 673—675.

Oxydationsproducten wurden isolirt: Rhodinolsäurerhodinylester, $C_{20}H_{36}O_2$, unter 10 mm Druck bei 190° siedend und durch alkoholisches Kali leicht in Rhodinolsäure und Rhodinol spaltbar, Aceton und eine krystallisirte zweibasische Säure, $C_7H_{12}O_4$, welche sich als β-Methyladipinsäure erwies. Der Schmelzpunkt der Säure wurde bei 95° gefunden. (Semmler giebt für die von ihm durch Oxydation des Pulegons erhaltene Säure den Schmelzp. 84° und Baeyer für die auf gleiche Weise aus dem Menthon dargestellte Säure den Schmelzp. 89° an.) Das Anilid der Säure aus dem Rhodinol wurde mit dem Anilid der aus Pulegon gewonnenen β-Methyladipinsäure verglichen. Beide bilden farblose Nadeln, welche dem rhombischen System angehören und bei 196 bis 197° bezw. 199 bis 200° schmelzen. Die krystallographische Untersuchung ergab die völlige Identät der beiden Präparate: Axenverhältnifs $a:b:c = 0{,}709:1:c$ (c wurde nicht bestimmt); die Krystalle sind optisch negativ und der Winkel der optischen Axen bei beiden Substanzen identisch. Durch Destillation der Kalksalze wurde aus beiden Säuren das gleiche, von Semmler zuerst dargestellte β-Methylketopentamethylen erhalten und dieses durch sein Semicarbazon charakterisirt. Dasselbe bildet weifse Nadeln, welche in Aether unlöslich, in Alkohol wenig löslich sind und bei 185° schmelzen. Die Oxydation des Rhodinols aus Rosenöl führte zu genau den gleichen Ergebnissen. Die beiden Alkohole $C_{10}H_{20}O$ sind demnach identisch, und das Rhodinol ein primärer Alkohol mit einer Aethylenbindung, welchem vielleicht die Constitution eines Dihydrogeraniols (Dihydrolemonols) zukommt. *Kp.*

Ph. Barbier und L. Bouveault. Ueber die Aldehyde, welche sich von den isomeren Alkoholen $C_{10}H_{18}O$ ableiten [1]. — Die Verfasser hatten im vorigen Jahre [2] aus dem Hauptbestandtheil des Lemongrasöles drei isomere Semicarbazone, $C_{10}H_{16}=N-NH.CO-NH_2$, dargestellt, welchen nach ihrer Ansicht drei isomere Aldehyde, $C_{10}H_{16}O$, zu Grunde liegen. In gleicher Weise lieferten nunmehr die durch Oxydation der drei isomeren Alkohole, $C_{10}H_{18}O$ — Licareol (= Linalool), Licarhodol (im wesentlichen = Geraniol) und Lemonol (= Geraniol) — gewonnenen Aldehyde ein Gemisch der drei oben erwähnten Semicarbazone und nahezu in denselben Mengenverhältnissen. Hieraus wird gefolgert, dafs alle diese Aldehyde, gleichgültig welchen Ursprungs, Gemische identischer Körper sind. Der dem Licareol entsprechende Aldehyd ist nicht bekannt, weil der Alkohol sowohl bei der Oxydation mit Chrom-

---

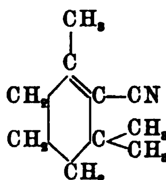
[1] Compt. rend. 122, 84—86. — [2] Daselbst 121, 1159—1162.

säuremischung, wie durch Behandlung mit verdünnter Schwefelsäure in das beständige Isomere, in Rechts-Licarhodol, übergeht. Die Oxydation des Licareols liefert also in Wirklichkeit den Aldehyd des Licarhodols, das Licarhodal. Die besprochene Umwandlung ist mit der Umwandlung von Eugenol in Isoeugenol, von Safrol in Isosafrol u. s. f. zu vergleichen. Das Licarhodal seinerseits ist nicht, wie sein zugehöriger Alkohol, gegen verdünnte Schwefelsäure beständig, sondern wird unter dem Einflusse derselben zum gröfsten Theil in den Aldehyd des Lemonols, das Lemonal (Geranial), übergeführt. Diese Reaction ist nicht umkehrbar. Daher stammt das Licarhodal, welches sich unter den Oxydationsproducten des natürlichen Lemonols (Geraniols) aus dem Oel von Andropogon schoenanthus vorfindet, aus dem in diesem Oel enthaltenen Links-Licarhodol. Demgemäfs besitzt das natürliche Lemonol immer eine schwache Linksdrehung. Das aus Citronenöl abgeschiedene Citral liefert fast ausschliefslich ein Semicarbazon vom Schmelzp. 135°, welches für das Lemonal charakteristisch ist; in sehr kleiner Menge wurde daneben das Semicarbazon des Licarhodals vom Schmelzp. 171° aufgefunden. Das Citral aus Citronenöl enthält also kein Citronellal, $C_{10}H_{18}O$, und die Naphtocinchoninverbindung, welche von Doebner als Derivat dieses Aldehyds beschrieben worden ist, ist in Wirklichkeit die des Licarhodals. *Kp.*

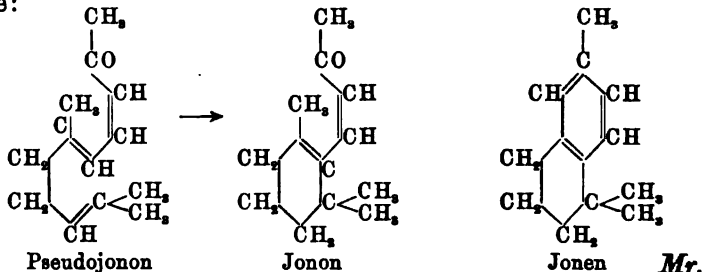
Ph. Barbier et L. Bouveault. Sur les composés isolémoniques (isogeraniques); préparation et constitution de l'ionone [1]. — Die Isomerisation der Geraniumsäure nach Tiemann und Semmler wurde von den Verfassern verbessert, indem sie vom Geraniumnitril ausgingen. Behandelt man das Nitril nach den Bedingungen von Tiemann und Semmler mit H_2SO_4, so erhält man in der Hauptsache zunächst einen Körper $C_{10}H_{17}ON$, der als Hydrat des Lemoniumnitrils (= Geraniumnitrils) aufzufassen ist und mit mäfsig concentrirter H_2SO_4 erwärmt, Isogeraniumnitril (Isolemoniumnitril) liefert. Läfst man das Geraniumnitril Tropfen für Tropfen in Schwefelsäure, die in einer Kältemischung steht, tropfen und erwärmt zum Schlufs einige Augenblicke auf dem Wasserbade, giefst die erkaltete Lösung in Eiswasser und nimmt mit Aether auf, so enthält der ätherische Auszug direct das Isonitril vom Siedep. 97° unter 10 mm, daneben wurde das Hydrat desselben in farblosen Krystallen, die bei 115° schmelzen, erhalten. Das Wasser lagert sich hier an die Doppelbindung an und verwandelt diese in einen gesättigten, nicht mehr mit Brom

[1]) Bull. soc. chim. 15, 1002—1008.

reagirenden Körper. Erhitzen mit alkoholischem Kali bei 100° führt keine Verseifung herbei, damit im Autoclaven auf 170° erhitzt, gab neben unverändertem Nitril zwei isomere Amide. Das erste, in Aether und Benzol sehr leicht löslich, siedet unter 10 mm bei 208° und schmilzt bei 121°, das zweite ist in den genannten Solventien wenig löslich, schmilzt bei 202° und sublimirt unter 10 mm constant bei 165°. Eine Ueberführung in die Isogeraniumsäure gelang nicht. — Die Isomerisation geht vor sich unter Schliefsung der Kette. Verfasser unterwarfen, zur Aufklärung der Constitution, das Isonitril der Oxydation. Sie erhielten etwas Isonitrilhydrat, Aceton und Cyanwasserstoff, ferner as-Dimethylbernsteinsäureanhydrid (Schmelzp. 26 bis 27°), α-α-Dimethylglutarsäureanhydrid, identisch mit den aus der Campholensäure erhaltenen Producten. Aus diesen Resultaten und der bekannten Constitution des Lemoniumnitrils, $(CH_3)_2{=}CH{-}CH_2{-}CH_2{-}C(CH_3){=}CH.CN$, folgt zunächst für das Hydrat die Formel: $(CH_3)_2C(OH).CH_2.CH_2CH_2.C(CH_3){=}CH.CN$, und diese geht unter Wasserabspaltung und Ringschlufs über in:



In guter Uebereinstimmung steht damit besonders die von V. Meyer bewiesene schwierige oder unmögliche Verseifbarkeit solcher Nitrile. — Der Uebergang vom Pseudojonon zum Jonon und von diesem zum Jonen vollzieht sich dann auf ganz analoge Weise:

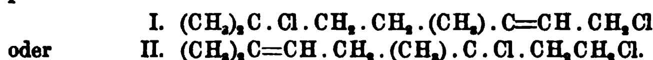


Mr.

P. Barbier und L. Bouveault. Action du gaz chlorhydrique sur le licareol, le licarhodol et le lémoneol; rapports entre ces trois alcools [1]). — Das *Lemoneol* nimmt unter Erwärmung und

[1]) Bull. soc. chim. 15, 594—597.

Bräunung lebhaft Chlorwasserstoffgas auf. Das Reactionsproduct geht fast vollkommen bei 120 bis 125° unter 10 mm Druck über. Das Destillat bei dieser Temperatur ist eine ölige Flüssigkeit, farblos und zeigt die Dichte 1,0569, und entspricht nur annähernd, da etwas unverändertes Lemoneol vorhanden ist, der Formel $C_{10}H_{18}Cl_2$. Kocht man das Product eine Stunde mit Essigsäure und Kaliumacetat, so wird alles Chlor eliminirt und es resultirt ein Kohlenwasserstoff, $C_{10}H_{16}$, Siedep. 170 bis 180°, der aus einem Gemisch von Terpenen und dem Acetylester des Lemoneols bestehen dürfte, der nach der Verseifung den Alkohol mit dem Siedep. 114 bis 116° regenerirt. Demnach dürfte das Reactionsproduct aus zwei Dichloriden bestehen:



I. $(CH_3)_2C.Cl.CH_2.CH_2.(CH_3).C{=}CH.CH_2Cl$

oder II. $(CH_3)_2C{=}CH.CH_2.(CH_3).C.Cl.CH_2CH_2Cl$.

Diese werden bei der Behandlung mit Kaliumacetat den Alkohol regeneriren oder sich unter Sprengung der zweiten Doppelbindung zu dem cyklitischen Dichlorhydrat des Terpens isomeriren. In der That konnte durch dies Verhalten gegen Brom nachgewiesen werden, dafs in dem Gemisch ein gesättigtes und ein ungesättigtes Dichlorid vorlag. *Licareol*, ebenso wie das Licarhodol, liefert, auf dieselbe Weise behandelt, ein identisches Gemisch, das sich in Lemoneol und das Terpen überführen liefs. Verfasser besprechen dann noch den chemischen Charakter des Licarhodols und kommen zu dem Schlufs, dafs sein chemisches Drehungsvermögen keiner Verunreinigung zukommt und daher *Licarhodol* ein chemisches Individuum ist. *Mr.*

Ph. Barbier und L. Bouveault. Ueber das Homolinalool und über die Constitution des Licareols und des Licarhodols [1]). — Wie Tiemann und Schmidt [2]) haben auch die Verfasser nach der Methode von Saytzeff durch Einwirkung von Zink auf ein Gemenge von Allyljodid und Methylheptenon das Homolinalool dargestellt und eine vorzügliche Ausbeute (80 Proc. der theoretischen) dadurch erhalten, dafs sie das Gemenge, anstatt es zu kühlen, sich von selbst auf ungefähr 40 bis 50° erwärmen liefsen und es nach 12 stündigem Stehen weiter verarbeiteten. Das Homolinalool, Methylhexenylallylcarbinol, bildet eine farblose Flüssigkeit, welche unter 10 mm bei 99 bis 101° siedet und einen wenig ausgesprochenen, etwas an Methylheptenon erinnernden Geruch besitzt. Sein Acetat ist von noch schwächerem Geruch, siedet unter 10 mm bei 110 bis 111° und regenerirt bei der Verseifung den

---

[1]) Compt. rend. 122, 842—844. — [2]) Ber. 29, 693.

ursprünglichen Alkohol. Dieselbe Reaction ist auf eine Anzahl von dem Methylheptenon analogen Ketonen ausgedehnt worden und hat in allen Fällen zu sehr beständigen tertiären Alkoholen geführt, welche erst bei 150° mit Essigsäureanhydrid normale Acetate lieferten und hieraus durch Verseifung wieder zurückerhalten wurden. Keiner von ihnen zeigte eine gleich interessante Umlagerung, wie das Licareol, welches in das um 27° höher siedende Licarhodol übergeht. Verfasser ziehen aus ihren Versuchen den Schlufs, dafs sowohl die von Tiemann und Schmidt wie von ihnen für das Licareol (Linalool) und Licarhodol aufgestellten Formeln unrichtig seien, und sie gelangen unter Vorbehalt zu neuen, etwas ungewöhnlichen Formeln, welche namentlich die Beziehungen dieser Alkohole zum Lemonal und Methylheptenon zum Ausdruck bringen sollen. *Kp.*

Ferd. Tiemann und R. Schmidt. Ueber Homolinalool[1]. — Um die von dem Einen der Verfasser für den tertiären Alkohol Linalool aufgestellte Formel auf ihre Richtigkeit zu prüfen, sollte der Alkohol synthetisch aus Methylheptenon, Vinylbromid und Zink bereitet werden, gleichwie Barbier und Bouveault aus Methylheptenon, Jodessigsäureäthylester und Zink die Geraniumsäure dargestellt haben. Für den Versuch selbst wurde jedoch an Stelle des Vinylbromids in der Befürchtung, dafs dasselbe in einem anderen Sinne und schwieriger als andere Alkylhalogenide reagiren möchte, das Allyljodid in die Reaction eingeführt und hierdurch ein Homologes des Linalools, das Homolinalool, $C_{11}H_{20}O$, erhalten. Zur Ausführung des Versuches wurde in einen Kolben, welcher zur Hälfte mit granulirtem Zink gefüllt und von einer Kältemischung umgeben war, innerhalb zweier Stunden ein Gemisch aus 150 g Allyljodid und 120 g Methylheptenon in kleinen Portionen eingetragen. Das Gemisch blieb einen Tag in der Kältemischung, zwei Tage in Eiswasser und ein bis zwei Tage bei Zimmertemperatur stehen, wurde dann mit Wasser versetzt, erwärmt und das abgeschiedene Oel mit Dampf destillirt. Das Destillat stellte ein Gemenge von Diallyl, unzersetztem Methylheptenon und Homolinalool dar, zu deren Trennung das Oel unter vermindertem Druck destillirt wurde. Dabei wurden 50 g Methylheptenon, welche bei 90° unter 15 mm Druck übergingen, wieder gewonnen und danach eine zwischen 90 bis 110° siedende Fraction erhalten, welche aus einem Gemenge von Methylheptenon und Homolinalool bestand. Um die letztere Verbindung zu isoliren, wurde das Gemenge mit

[1]) Ber. 29, 691—695.

dem gleichen Gewicht Essigsäureanhydrid zehn Stunden auf 150° erhitzt und dadurch das Homolinalool in seinen Essigester übergeführt, welcher sich durch fractionirte Destillation von dem beigemengten Methylheptenon trennen läfst. Das Homolinaloylacetat siedet unter 15 mm Druck bei 111 bis 117°, der Geruch ist ähnlich, aber schwächer, wie der des Linaloylacetats. Das durch Verseifung des Esters erhaltene Homolinalool, $C_{11}H_{20}O$, siedet unter 14 mm Druck bei 102 bis 104°, also etwa 12 bis 14° höher als Linalool, und riecht ähnlich, aber wiederum schwächer, als dieses, wie überhaupt optisch active Verbindungen der Terpengruppe energischer auf die Geruchsnerven einzuwirken scheinen, als die racemischen Modificationen. Die Ausbeute an Homolinalool betrug 33 Proc. der theoretischen. Der Alkohol besitzt das specif. Gewicht $d^{20^\circ} = 0{,}8618$ und den Berechnungsindex $n_D = 1{,}46534$. Homolinalool ist ein beständigerer Alkohol als Linalool. Durch Einwirkung von Essigsäureanhydrid bei 150° wird er in den entsprechenden Ester umgewandelt, durch Erhitzen mit höher siedenden Säureanhydriden, wie Camphersäure- oder Bernsteinsäureanhydrid, geht er aber unter Wasserabspaltung in einen anscheinend cyklischen Kohlenwasserstoff, $C_{10}H_{18}$, über. Der letztere siedet nach dem Rectificiren über Natrium bei 182 bis 185° und hat das specif. Gewicht $d^{16^\circ} = 0{,}8415$ und den Brechungsindex $n_D = 1{,}47292$. Beim Schütteln mit 10 proc. Schwefelsäure entsteht aus dem Homolinalool nicht Terpinhydrat, sondern ein unter 10 mm Druck bei 135 bis 136° siedendes, zähflüssiges Oel, welches noch zu untersuchen bleibt. Bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat und dann mit Chromsäure und Schwefelsäure entsteht viel Aceton, wenig Lävulinsäure, dagegen als Hauptproduct eine Säure, welche vielleicht Methyloxyadipinsäure ist. Nach seinem chemischen Verhalten erscheint somit das Homolinalool als ein einfaches Homologes des Linalools. *Kp.*

Ph. Barbier und L. Bouveault. Ueber das Rhodinal und seine Umwandlung in Menthon[1]. — Das reine Rhodinal, $C_{10}H_{20}O$, dessen Darstellung die Verfasser in den vorstehend referirten Abhandlungen beschrieben haben, liefert bei der Oxydation mit Kaliumbichromat und Schwefelsäure ein Oel, welches unter 10 mm bei 93 bis 95° siedet, ziemlich stark nach Pfefferminz riecht, die Zusammensetzung $C_{10}H_{18}O$ besitzt und daher für den zugehörigen Aldehyd — Rhodinal — gehalten wurde. Es verbindet sich nicht mit Bisulfit, liefert aber ein flüssiges Oxim (Siedep. 130 bis

[1]) Compt. rend. 122, 737—739.

135° unter 18 mm), aus welchem durch verdünnte Schwefelsäure die ursprüngliche Substanz regenerirt wird. Mit Semicarbazid entstehen zwei isomere Semicarbazone, von welchen die eine Verbindung in vorherrschender Menge gebildet wird, in Aether und allen neutralen Lösungsmitteln leicht löslich ist und bei 115° schmilzt. Aus ihrer Lösung in kalter concentrirter Salzsäure wird sie durch Wasser unverändert gefällt. Da man weiſs, daſs die Semicarbazone der Aldehyde nur durch Erwärmen mit Säuren gespalten werden, so ist also dieses Semicarbazon der Abkömmling des wahren Aldehyds des Rhodinols, also das Semicarbazon des Rhodinals. Das zweite Semicarbazon ist unlöslich in Aether, wenig löslich in kaltem Alkohol und bildet farblose Nadeln, welche bei 186 bis 187° schmelzen. Durch concentrirte Salzsäure wird es zersetzt, und das aus der Lösung durch Wasser gefällte Oel von Pfefferminzgeruch ist nichts anderes als Menthon. Das Semicarbazon vom Schmelzp. 186 bis 187° ist demnach Menthonsemicarbazon und wurde als solches auch identificirt. Das Oel, welches durch Oxydation des Rhodinols mit Chromsäuremischung entsteht, ist demnach ein Gemenge von Rhodinal und Menthon. Früher[1]) haben die Verfasser aus Pelargoniumöl eine Substanz von gleichem Siedepunkte, wie der des obigen Gemenges, vermittelst des Oxims isolirt, welche sie für ein Gemenge zweier Verbindungen, $C_{10}H_{18}O$ und $C_{10}H_{16}O$, hielten. In Wirklichkeit besteht dieses Gemenge aber, welches durch spontane Oxydation des Rhodinols entsteht, gleichfalls aus Rhodinal und dem isomeren Menthon; denn es lieferte die gleichen Semicarbazone vom Schmelzp. 115° bezw. 186 bis 187° und bei der Oxydation mit Chromsäure die Rhodinolsäure, welche durch den Schmelzpunkt ihres p-Toluidids charakterisirt wurde. Die Annahme, daſs das Rhodinol selbst nicht rein gewesen sei, sondern das isomere Menthol von Anfang an als Beimengung enthalten habe, ist nicht wahrscheinlich, weil das Menthol sich durch seinen Geruch hätte verrathen müssen, und weil die Siedepunkte der beiden Substanzen um 20° aus einander liegen, so daſs man sie durch Fractioniren hätte trennen müssen. Es bleibt somit nur die Annahme übrig, daſs das Menthon durch eine innere Umlagerung des Rhodinals entsteht. Diese Umlagerung gelingt nun in der That äuſserst leicht, wenn man das aus dem Gemenge von Rhodinal und Menthon dargestellte Oxim mit Essigsäureanhydrid behandelt; man erhält dann ausschlieſslich und in theoretischer Ausbeute das Acetat des Menthon-

[1]) Compt. rend. **113**, 281.

oxims. Das aus dieser Verbindung durch Kochen mit verdünnter Schwefelsäure abgeschiedene Menthon liefert nur das bei 186 bis 187° schmelzende Semicarbazon. Dafs die Umlagerung thatsächlich durch das Essigsäureanhydrid bewirkt wird, wird dadurch bewiesen, dafs das ursprüngliche Gemisch der Oxime mit verdünnter Schwefelsäure wiederum das Gemisch von Rhodinal und Menthon regenerirt. Diese Umlagerung erlaubt einen sicheren Schlufs auf die Constitution des Rhodinols. Dasselbe würde nach der Genfer Nomenclatur zu bezeichnen sein als Octen-2-dimethyl-1,6-ol-8. *Kp.*

Ferd. Tiemann. Zur Terpen- und Campherfrage [1]). — Die Abhandlung enthält, ohne experimentell Neues zu bringen, theoretische Erörterungen über die Formulirung der Umwandlungsproducte des Camphers und des Pinens auf Grund der vom Verfasser aufgestellten Formeln. Verfasser tritt für die Richtigkeit seiner Formeln gegenüber der Campherformel von Bredt und der Pinenformel von Wagner-Baeyer ein. Betreffs der Einzelheiten, welche sich im Auszuge nicht wohl wiedergeben lassen, sei auf das Original verwiesen. *Kp.*

J. Bredt und M. v. Rosenberg. Partielle Synthese des Camphers und über die Constitution der Camphersäure und des Campherphorons [2]). — Verfasser haben die von Haller im Jahre 1879 dargestellte Hydroxycamphocarbonsäure, $C_{11}H_{18}O_4$, als das nächst höhere Homologe der Camphersäure erkannt und durch Destillation des Calciumsalzes der Säure künstlichen Campher mit allen Eigenschaften des natürlichen erhalten, analog wie nach den Arbeiten von Wislicenus [3]) durch Destillation von adipinsaurem Kalk Ketopentamethylen, von pimelinsaurem Kalk Ketohexanmethylen u. s. f. entsteht. Haller hatte seiner Zeit beim Erhitzen des Bleisalzes der Säure das Auftreten des Geruches nach Campher zwar festgestellt, es aber unterlassen, die Identität dieses synthetischen mit dem natürlichen Campher nachzuweisen. Die Hydroxycamphocarbonsäure oder, wie sie Verfasser zu nennen vorschlagen, Homocamphersäure entsteht aus dem Cyancampher, welcher nach der Methode von Bishop, Claisen und Sinclair [4]) aus Oxymethylencampher leicht zu gewinnen ist, durch Verseifung und Aufspaltung durch 36 stündiges Kochen mit wässeriger 25 proc. Kalilauge. Ausbeute 20 g Säure aus 30 g Cyancampher. Durch verdünnte Schwefelsäure wird die Säure aus der Lösung des

[1]) Ber. 29, 119—131. — [2]) Ann. Chem. 289, 1—14; Bull. soc. chim. [3] 15, 135—142. — [3]) Ann. Chem. 275, 309. — [4]) Daselbst 281, 349.

Kaliumsalzes als weifser, voluminöser Niederschlag gefällt, welcher sich aus kochendem Wasser beim Erkalten in kleinen, undeutlichen Krystallen vom Schmelzp. 234° abscheidet. Das Silbersalz, $C_{11}H_{14}O_4Ag_2$, ist ein in Wasser schwer lösliches, weifses Pulver, welches sich beim Trocknen selbst im Dunkeln schwach gelblich färbt. Das Kalksalz, $C_{11}H_{16}O_4Ca + 7H_2O$, durch Neutralisiren der wässerigen Lösung der Säure mit Calciumcarbonat gewonnen, scheidet sich beim Eindampfen der filtrirten Lösung in feinen Nädelchen aus. Das Salz ist in kaltem Wasser leichter löslich als in heifsem und verliert sein Krystallwasser erst gegen 140°. Zur Darstellung des synthetischen Camphers wurde das Salz im Verbrennungsofen unter Ueberleiten von Kohlensäure destillirt, das gelbbraun gefärbte Sublimat von halbfester Consistenz auf Thon getrocknet, mit Wasserdampf destillirt, und die überdestillirte, schon im Kühlrohr erstarrende, aber durch kleine Mengen eines pinakonartig riechenden Oeles noch verunreinigte Masse über Nacht zwischen Thonplatten stark abgeprefst. So wurde der synthetische Campher als blendendweifse Masse mit dem charakteristischen Geruch und der zähen Consistenz des Camphers gewonnen. Ausbeute aus 6 g Homocamphersäure etwa 2 g Campher. Der Schmelzpunkt des Präparates lag scharf bei 175°, der seines Oxims bei 119°, die specifische Drehung $[\alpha]_D = +42,4$, in genauer Uebereinstimmung mit den entsprechenden Constanten des natürlichen Camphers. — Die Entstehung des Campherphorons durch Destillation von camphersaurem Kalk ist nach Ansicht der Verfasser nur scheinbar ein analoger Vorgang, wie die Bildung des Camphers aus homocamphersaurem Kalk. Denn während die beiden Säuren und Campher gesättigte Verbindungen sind, ist das Campherphoron nach den Untersuchungen von Königs und Eppens[1]) ungesättigt. Es müssen daher bei der Destillation des camphersauren Kalks tiefer greifende Veränderungen im Molekül stattfinden, über deren nähere Erörterung auf das Original verwiesen sei. Verfasser gelangen auf Grund ihrer Erwägungen zur Aufstellung zweier Formeln für das Campherphoron, ohne sich zunächst für eine der beiden bestimmt zu entscheiden. Das Campherphoron ist entgegen der bisherigen Annahme[2]) nicht mit den Ketonen, $C_9H_{14}O$, identisch, welche durch Condensation von Aceton mit Aetzkalk oder Natrium gewonnen werden[3]). Diese letzteren Phorone sind unter einander zwar

---

[1]) Ber. 25, 260; 26, 810. — [2]) Kachler, Ann. Chem. 164, 79. — [3]) Vergl. Kerp, Ann. Chem. 290, 123.

identisch, aber durchaus verschieden sowohl vom Campherphoron, als auch vom Acetophoron, welches aus Aceton durch Condensation mit Salzsäure entsteht. Die durch Condensation des Acetons mit Kalk bezw. Natriumalkoholat erhaltenen Phorone sieden unter 16 mm bei 99°, die daraus dargestellten Oxime, $C_9H_{15}NO$, krystallisiren in weifsen, glänzenden Nadeln vom Schmelzp. 76°; die Hydrazone, $C_{15}H_{20}N_2$, bilden lange, gelbe, leicht zersetzliche Nadeln vom Schmelzp. 68°. Bei der Oxydation mit $KMnO_4$ entsteht eine Ketonsäure, $C_8H_{14}O_3$, vom Siedep. 150° unter 15 mm Druck. Wie die Camphersäure die Glutarsäure der Campherreihe darstellt, so ist die Homocamphersäure der Adipinsäure vergleichbar, nicht nur in Bezug auf das Verhalten bei der Destillation des Kalksalzes, sondern auch in Bezug auf das Verhalten gegen wasserentziehende Mittel. Gleich der Glutarsäure geht die Camphersäure bekanntlich sehr leicht in ihr Anhydrid über. Die Homocamphersäure dagegen spaltet weder beim Erhitzen, noch durch Behandlung mit Acetylchlorid Wasser ab, verhält sich also auch hier der Adipinsäure analog. Verfasser sprechen daher die Homocamphersäure als die Adipinsäure der Campherreihe an. *Kp.*

C. Revis und F. St. Kipping. π-Bromcampher[1]. — Der rechtsdrehende *π-Monobromcampher*, welcher zuerst von Kipping und Pope[2]) durch Erhitzen von Camphersulfobromid erhalten ist, kann leichter aus dem α, π-Dibromcampher durch Behandlung der alkoholischen Lösung unter geeigneten Bedingungen mit Natriumamalgam oder auch mittelst Zinkstaub und Essigsäure bereitet werden. Die Ausbeute nach beiden Methoden ist gut, jedoch bilden sich auch Nebenproducte, besonders eine campherartig riechende Substanz, die bei 248° schmilzt und die Formel $C_{20}H_{30}O_2$ zu besitzen scheint; sie krystallisirt aus verdünntem Alkohol in farblosen, hemimorphen Prismen und ist leicht löslich in Chloroform, Benzol und Essigsäure. Das aus dem π-Bromcampher dargestellte *Oxim* krystallisirt aus verdünntem Alkohol in farblosen Nadeln vom Schmelzp. 124,5° und löst sich leicht in Chloroform, Essigester, Benzol u. s. w. *S.*

J. E. Marsh und J. H. Gardner. Untersuchungen über Terpene. VII. Halogenderivate des Camphers[3]. — Bei der Behandlung von Campher mit einer Mischung von Brom und Phosphortrichlorid erhält man ein Gemenge zweier isomerer Verbindungen der Formel $C_{10}H_{14}Br_4$, α- und β-Tribromcamphen-

[1]) Chem. News 73, 207—208. — [2]) Transact. 67, 371. — [3]) Chem. News 74, 279, 1932.

hydrobromid, welche durch Krystallisation und Petroläther getrennt werden können. Die α-Verbindung schmilzt bei 168°, $[\alpha]_D = + 90,3°$; die β-Verbindung schmilzt bei 143 bis 144°, $[\alpha]_D = + 7,6°$. Beide geben beim Kochen mit Natriummethylat in methylalkoholischer Lösung dasselbe Tribromcamphen, $C_{10}H_{13}Br_3$, Schmelzp. 75 bis 76°, $[\alpha]_D = + 33,5°$. Borneol giebt bei der Einwirkung von Brom und Phosphortrichlorid dieselbe Verbindung (Schmelzp. 168°) wie Campher; mit Terpentinöl wurde eine Verbindung von der Formel $C_{10}H_{14}Br_6$ in farblosen, bei 150° schmelzenden Nadeln erhalten. Bei der Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Campher in der Kälte entstehen zwei isomere Chlorcamphenhydrochloride, welche durch Petroläther getrennt werden können. Die α-Verbindung scheint identisch mit Spitzer's Chlorcamphenhydrochlorid zu sein, Schmelzp. 155°, $[\alpha]_D = - 9°$. Das β-Chlorcamphenhydrochlorid, Schmelzp. 168°, $[\alpha]_D = - 27,7°$, ist in Petroläther sehr schwer löslich und krystallisirt aus der heifsen Lösung in grofsen, festen Krystallen. Beim Kochen desselben mit Eisessig und Zinkstaub entsteht Chlorcamphen, $C_{10}H_{14}Cl$, als farblose, niedrig schmelzende Masse, deren Siedepunkt bei 202° und $[\alpha]_D = - 29,7°$ liegt. Die Verbindung Spitzer's giebt bei derselben Behandlung ein Chlorcamphen, von dem noch nicht festgestellt wurde, ob es identisch mit dem aus der β-Verbindung erhaltenen ist. Chlorcamphen löst sich in Schwefelsäure unter Entwickelung von Chlorwasserstoff. Die Lösung scheidet beim Verdünnen mit Wasser ein mit Wasserdämpfen flüchtiges Oel ab, von campherähnlichem Geruch und brennendem Geschmack. Es siedet bei 250°, hat die Zusammensetzung $C_{10}H_{16}O$ und scheint ein tertiärer Alkohol zu sein. *v. R.*

Haller und Minguin[1]) haben auf Benzal- und Benzylcampher Brom in Schwefelkohlenstofflösung einwirken lassen. Sie erhielten in beiden Fällen ein bei 82° schmelzendes Product mit der Drehung $[\alpha]_D = + 32,7°$. Daneben wurde im zweiten Falle ein Bibromid, $C_{17}H_{20}Br_2O$, vom Schmelzp. 92° und der Drehung $[\alpha]_D = + 61°$ erhalten. Dagegen führen Halogenwasserstoffsäuren Benzylidencampher in essigsaurer Lösung in eine saure Verbindung $C_{17}H_{24}O_3$ über, die bei 206° schmilzt und durch Anlagerung von 2 Mol. H_2O an den Ausgangskörper entstanden ist. Die Oxydation giebt Camphersäure und Benzoësäure. Die Constitution dürfte entweder $HOOC.C_8H_{14}.CHOH.CH_2.C_6H_5$ oder $HOCO.C_8H_{14}CH_2CHOH.C_6H_5$ sein. *Mr.*

[1]) Bull. soc. chim. 15, 988.

Angelo Angeli e E. Rimini. Azione dell' acido nitroso sopra alcune ossime della serie della canfora [1]. — Salpetrige Säure wirkt auf Campheroxim unter Bildung einer Pernitrosoverbindung ein, die der Formel $C_{10}H_{16}N_2O_2$ entspricht, nach den Verfassern aller Wahrscheinlichkeit nach die Gruppe $>CN_2O_2$ enthält und die durch Brom in *Brompernitrosocampher*, $C_{10}H_{15}BrN_2O_2$, übergeht. Dieses geht in alkalischer Lösung in ein Isomeres, *Isobromnitrosocampher*, über. Concentrirte H_2SO_4 führt den Pernitrosocampher unter Entwickelung von N_2O in *Isocampher* über: $C_{10}H_{16}N_2O_2 = N_2O + C_{10}H_{16}O$. Brompernitrosocampher, sowie sein Isomeres, verlieren mit demselben Reagens ebenfalls N_2O und BrH unter Bildung des *Isocamphenons*. Auf das Oxim des Camphenons wirkt salpetrige Säure gleichfalls unter Bildung des Pernitrosocamphenons. Dagegen erwiesen sich die Reactionsproducte beim Menthonoxim als nicht faſsbar. Fenchonoxim giebt ein schön krystallisirtes Pernitrosoderivat, dessen Spaltungsproduct mit concentrirter H_2SO_4 sich *identisch* mit Isocampher erwies. *Mr.*

Ernst Beckmann. Untersuchungen in der Campherreihe. Ueber Campherpinakon [2]. — Durch Behandlung von Campher mit Natrium in ätherischer Lösung und nachfolgende Zersetzung mit Wasser werden 5 bis 6 Proc. des Camphers an Campherpinakon gewonnen, welches nach dem Abdestilliren des Camphers mit Wasserdampf zurück bleibt. Das Pinakon ist nach $C_{20}H_{34}O_2$ zusammengesetzt, krystallisirt aus warmem Alkohol in groſsen, wasserklaren, rhombischen Krystallen, welche gemessen worden sind, schmilzt bei 157 bis 158°, ist, obwohl aus Rechts-Campher dargestellt, stark linksdrehend ($[\alpha]_D = -26^\circ 8'$ bezw. $-27^\circ 2'$) und ist in allen Lösungsmitteln mit Ausnahme von Wasser leicht löslich. Phenylisocyanat läſst das Pinakon bei 161° unverändert, bei höherer Temperatur entsteht neben Diphenylharnstoff eine bei 150° schmelzende Substanz. Auch Essigsäureanhydrid wirkt auf das Pinakon nicht ein. Parallelversuche zeigten dann, daſs das Amylenhydrat, welches ebenfalls Hydroxyl in tertiärer Bindung enthält, selbst beim Erwärmen gegen Phenylisocyanat wie gegen Essigsäureanhydrid widerstandsfähig ist. Durch Einwirkung von Säurechloriden wie von Salzsäure entsteht die gleiche Verbindung $C_{20}H_{31}Cl$, welche Verfasser Chlorpinakonan nennt: 1 g Pinakon wird in 3 g eisgekühltes Phosphoroxychlorid allmählich eingetragen; aus der entstandenen Lösung scheidet sich dann die obige Ver-

[1] Accad. dei Lincei Rend. 5, I, 394—395. — [2] Ann. Chem. 292, 1—30.

bindung vom Schmelzp. 74 bis 75° aus. Oder (Darstellungsmethode) es wird ein Theil Pinakon nach und nach zu zwei Theilen Acetylchlorid unter Kühlung gegeben, die Reactionsflüssigkeit, in welcher sich manchmal schon Krystalle ausscheiden, in viel kaltes Wasser gegossen, mit Aether ausgeschüttelt, dieser mit Sodalösung gewaschen und die durch Verdunsten als bald erstarrendes, farbloses Oel erhaltene Substanz aus Aceton umkrystallisirt. Es werden so Prismen vom Schmelzp. 75° gewonnen. Dieselbe Substanz entsteht durch Sättigung einer ätherischen Lösung des Pinakons mit Salzsäuregas und Verarbeitung der Lösung wie zuvor. Das Chlorpinakonan dreht wieder, wie der ursprüngliche Campher, nach rechts, $[\alpha]_D = + 44^0\ 10'$ bezw. $+ 46^0\ 30'$. Das analoge Brompinakonan, $C_{20}H_{31}Br$, ist durch Sättigen der ätherischen Lösung mit Bromwasserstoff erhalten worden. Hierbei findet unter Erwärmen Abscheidung von Wasser statt. Im Uebrigen wird die Verbindung wie das Chlorpinakonan isolirt und bildet aus Aceton gut ausgebildete prismatische Krystalle vom Schmelzpunkt 103°. Durch Einwirkung von Alkoholen auf die Halogenverbindungen wird das Halogen durch die entsprechende Oxyalkylgruppe ersetzt, wobei in der Methyl- und Aethylreihe isomere Verbindungen auftreten. α-Methyläther, $C_{20}H_{31}OCH_3$, — Methanoxypinakonan — entsteht durch Umkrystallisiren des Chlorids aus Methylalkohol, bildet flache, bei 98° schmelzende Nadeln, dreht nach links, $[\alpha]_D = - 78^0\ 20'$ bezw. $- 81^0\ 48'$ und ist in den gebräuchlichen Lösungsmitteln mit Ausnahme von Wasser löslich. Der entsprechende α-Aethyläther, $C_{20}H_{31}OC_2H_5$ — Aethanoxypinakonan — schmilzt nach dem Umkrystallisiren aus Aceton bei 58° und entsteht auch aus dem Pinakon direct beim Erhitzen mit wässerig-alkoholischer Schwefelsäure oder aus dem α-Methyläther durch einstündiges Sieden desselben (4 g) mit 130 g Aethylalkohol und 30 g verdünnter Schwefelsäure vom spec. Gewicht 1,055, Neutralisiren der Flüssigkeit mit Soda und Ausschütteln derselben mit Aether. Der nach dem Verdunsten des Aethers aus Aceton umkrystallisirte α-Aethyläther schmolz bei 58°. Umgekehrt geht der α-Aethyläther durch Erhitzen mit methylalkoholischer Schwefelsäure in den Methyläther zurück. Dafs diese Substanzen in der That eine Methoxyl- bezw. Aethoxylgruppe enthalten, wurde durch Einwirkung von Phenylisocyanat bewiesen. Erhitzt man dieselben mit molekularen Mengen Phenylisocyanat im Rohr einige Stunden auf 150° und destillirt das Reactionsproduct mit Wasserdampf, so gehen bald erstarrende Oele über, welche sich mit Methyl- bezw. Aethylphenylurethan identisch erweisen. Die Methyl-

verbindung ist leicht in Aether und Alkohol, schwer in Petroläther löslich und krystallisirt aus Aether-Petroläther in schönen Prismen vom Schmelzp. 47°. Das Aethylphenylurethan schmolz bei 50°. Statt der beschriebenen stabilen Verbindungen werden aus Chlor- bezw. Brompinakonan labile β-Modificationen erhalten durch Einwirkung von Natriumalkylat bezw. von Alkohol und Zinkstaub. 5 g des Chlorids werden in möglichst wenig Methyl- bezw. Aethylalkohol gelöst, mit der Lösung von 1 g Natrium in dem betreffenden Alkohol versetzt, nach mehrstündigem Stehen mit Wasser gefällt und mit Aether aufgenommen. Die alkoholischen Lösungen des Chlorids erwärmen sich bei Zusatz von Zinkstaub. Nach kurzer Zeit wird abfiltrirt, das Filtrat mit Wasser gefällt und dann weiter wie oben verfahren. Der β-Methyläther, $C_{20}H_{31}OCH_3$, — β-Methanoxypinakonan — krystallisirt aus Methylalkohol in radial gruppirten Nädelchen vom Schmelzp. 67° und ist, wie die α-Verbindung, linksdrehend, $[\alpha]_D = -133^\circ\ 30'$. Die β-Modification lagert sich sehr leicht in die α-Modification um durch einstündiges Erhitzen derselben (4 g) mit 130 g Methylalkohol und 30 g verdünnter Schwefelsäure vom spec. Gewicht 1,055. Beim Erkalten krystallisirt das Umlagerungsproduct aus und kann der Mutterlauge mit Aether vollständig entzogen werden. Durch Einwirkung von Acetylchlorid wie von Salzsäure gehen beide Aether in das Ausgangschlorid zurück. Verfasser ist daher geneigt, beide Modificationen für stereoisomer zu halten. Der β-Aethyläther, $C_{20}H_{31}OC_2H_5$, — β-Aethanoxypinakonan — krystallisirt aus heifsem Aceton in grofsen, derben Prismen vom Schmelzp. 73°, welche in Aether, Aceton, Petroläther und Benzol leicht löslich sind. Wie bei den Methyläthern wird auch hier die β-Modification durch Kochen mit wässerig-alkoholischer Schwefelsäure in das stabile Isomere umgewandelt. Durch methylalkoholische Schwefelsäure entsteht aus beiden Aethyläthern der α-Methyläther, durch Acetylchlorid bezw. Salzsäure das Ausgangschlorid. Der Propyläther, Propanoxypinakonan, wurde nur in einer Modification erhalten und krystallisirt aus Methylalkohol in farblosen, bei 86° schmelzenden Nadeln. Durch Kochen mit methylalkoholischer Schwefelsäure liefert er den α-Methyläther. — Durch Einwirkung von Kalihydrat, Zinkstaub, Silberoxyd, -carbonat und -cyanat in der Kälte auf die wasserhaltige Acetonlösung von Chlor- oder Brompinakonan wird das Halogen durch die Hydroxylgruppe vertauscht, und es entsteht das Pinakonanol, $C_{20}H_{31}OH$, welches aus Petroläther in Krystallen vom Habitus des Campherpinakons und vom Schmelzp. 120° anschiefst. Durch gelindes Erwärmen

mit der molekularen Menge Phenylisocyanat entsteht aus dem Pinakonanol das Urethan, $C_6H_5NH.CO.C_{20}H_{31}$, Phenylcarbaminsäurepinakonylester, welches, in Aether, Petroläther und Alkohol leicht löslich, aus einem Gemisch von Aether und Petroläther in kleinen, undeutlichen Krystallen vom Schmelzp. 161° herauskommt. Beim Erhitzen auf 100° entstehen neben dem Urethan Diphenylharnstoff und der Kohlenwasserstoff, $C_{20}H_{30}$, Pinakonen (s. u.). Gegen Essigsäureanhydrid bei kurzem Erwärmen oder längerem Stehen ist die Hydroxylverbindung beständig, Acetylchlorid führt sie in Chlorpinakonan über. Dagegen liefert Eisessig je nach den Versuchsbedingungen zwei isomere Acetylverbindungen, $C_{20}H_{31}O.CO.CH_3$. Beim kurzen Erwärmen entsteht die stabile Modification, welche auch aus dem Chlorpinakonan oder aus dem α-Methyläther durch Kochen mit Eisessig erhalten wird und aus warmem Methylalkohol in langen, bei 74° schmelzenden Nadeln krystallisirt. Durch zwölfstündiges Stehen einer Eisessiglösung der Hydroxylverbindung bei gewöhnlicher Temperatur oder durch Versetzen einer ätherischen Lösung des Chlorpinakonans mit Zinkstaub und Eisessig entsteht die labile β-Modification, welche aus Aceton in Prismen vom Schmelzp. 109° krystallisirt, durch Erhitzen mit Eisessig in das stabile Isomere umgelagert wird und gleich diesem durch Acetylchlorid in Chlorpinakonan übergeht. Das Chlorpinakonan wird leicht unter Salzsäureabspaltung in einen Kohlenwasserstoff, $C_{20}H_{30}$, Pinakonen, übergeführt. Derselbe wird durch dreistündiges Erhitzen des Chlorids mit Sodalösung oder Wasser und Calciumcarbonat auf 130° dargestellt und entsteht aufserdem beim Erhitzen des Chlorids mit der sechsfachen Menge Wasser im Rohr auf 150 bis 160° oder bei andauerndem Sieden einer Benzol- oder Toluollösung des Chlorids oder durch Erhitzen desselben mit Benzylamin oder Anilin auf 130°, ferner durch Kochen der Acetonlösung des Chlorids mit Silbercyanat, schliefslich aus Pinakonanol durch mehrstündiges Sieden mit verdünnter Schwefelsäure (1 : 6) und aus dem Propyläther, wenn dessen Lösung in Aceton mit etwas verdünnter Schwefelsäure eine Stunde am Rückflufskühler gekocht wird. Aus der Reactionsflüssigkeit wird der Kohlenwasserstoff mit Wasserdampf als dickflüssiges, gelbes Oel übergetrieben, welches alsbald erstarrt. Die Verbindung ist in Aether, Petroläther, Benzol und Aceton leicht, in Methyl- und Aethylalkohol schwer löslich und schiefst aus einer Mischung von Aceton und Alkohol in federförmigen Krystallen vom Schmelzp. 55 bis 56° an. Beim Einleiten von Chlor- oder Bromwasserstoff in die ätherische Lösung des Kohlenwasserstoffs werden Chlor-

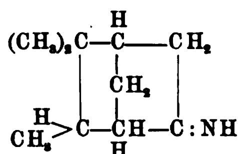
bezw. Brompinakonan zurück erhalten. Mit Nitrosochlorid entsteht ein Additionsproduct, welches aus einem Gemisch von Alkohol und Chloroform in kleinen, bei 150° unter Zersetzung schmelzenden Kryställchen herauskommt und erhalten wird, wenn 1 g Pinakonen in 3 ccm Eisessig mit $1^1/_2$ ccm Amynitrit versetzt und zu der gut gekühlten Mischung allmählich ein Gemisch von 1 ccm rauchender Salzsäure und 1 ccm Eisessig hinzugefügt wird. Das sich aus der grüngelben Flüssigkeit abscheidende ebenso gefärbte, zähflüssige Oel wird mit wenig Methylalkohol gewaschen, in Chloroform gelöst, unter Zusatz von Methylalkohol durch Reiben mit einem Glasstabe in ein sandiges Pulver verwandelt und auf Thon getrocknet. Dibrompinakonan, $C_{20}H_{30}Br_2$, entsteht durch Vermischen der petrolätherischen Lösungen des Kohlenwasserstoffs und von Brom bis zur Beständigkeit der rothen Färbung, Durchschütteln mit Sodalösung und Abdunsten des Lösungsmittels und schmilzt nach dem Umkrystallisiren aus Petroläther bei 157°. Durch halbstündige Einwirkung von Zinkstaub auf seine Acetonlösung entsteht Pinakonen zurück. Mit feuchtem Silberoxyd liefert die Acetonlösung des Dibromids nach dem Abdunsten des Acetons ein beim Reiben erstarrendes Oel, welches nach dem Umkrystallisiren aus warmem Benzol bei 150° schmilzt, in Aceton und Alkohol leicht, schwerer in Aether und warmem Benzol und schwer löslich in Petroläther ist und wahrscheinlich ein Pinakonandiol darstellt. Durch Jodwasserstoff wird das Pinakonen leicht zu dem um zwei Wasserstoffatome reicheren Pinakonan, $C_{20}H_{32}$, reducirt. Derselbe Kohlenwasserstoff entsteht auch bei der gleichen Behandlung aus dem Pinakon direct. In eine ätherische Lösung von Pinakonen oder von Pinakon wird Jodwasserstoff bis zur Sättigung eingeleitet, die Lösung nach 12 stündigem Stehen mit Natriumbicarbonat und dann mit Natriumsulfit gewaschen und der Aether verdunstet. Der ölige, bald fest werdende Rückstand liefert beim Umkrystallisiren aus Aceton kleine, farblose Krystalle vom Schmelzp. 98°. Das Pinakonan ist eine gesättigte Verbindung, es lagert keinen Halogenwasserstoff an und giebt bei der Behandlung mit Brom in Tetrachlorkohlenstofflösung unter Substitution lediglich Dibrompinakonan. Bei 6- bis 8 stündigem Kochen mit Chromsäuremischung giebt Pinakonen einen noch nicht weiter untersuchten Körper, $C_{20}H_{30}O$, welcher beim Schütteln mit Aether in diesen übergeht, beim Abdunsten als erstarrendes Oel zurückbleibt, in Methylalkohol, Aether und Petroläther leicht löslich ist und, aus diesem umkrystallisirt, bei etwa 70° schmilzt. Pinakonanol lieferte in derselben Weise Krystalle

vom Schmelzp. 109°. Durch mehrtägiges Erhitzen von Pinakon in Benzollösung mit Kaliumnatriumlegirung entsteht ein Salz, welches beim Schütteln mit Sodalösung in diese übergeht und durch Schwefelsäure oder Salzsäure eine bei 104° schmelzende Säure liefert. Beim Abdunsten des Benzols hinterbleibt ein Oel von borneolartigem Geruch, welches allmählich Krystalle abscheidet. Die vorstehenden Substanzen bleiben noch näher zu untersuchen. Die Molekularrefraction des Pinakonens wurde zu 85,8 — berechnet für zwei Doppelbindungen 84,96 —, die des α-Aethanoxypinakonans zu 97,19 — berechnet für eine Doppelbindung 96,25 — gefunden. Linkscampher liefert die optische Antipode des Campherpinakons. Linkscampher wurde durch Oxydation eines aus Kessoöl gewonnenen Linksborneols mit Salpetersäure dargestellt und besafs den gleichen Schmelzpunkt und das gleiche, aber entgegengesetzte Drehungsvermögen, wie der gewöhnliche Campher. Bei der Reduction mit Natrium in ätherischer Lösung entstanden etwa 5 Proc. Linkscampherpinakon, welches bis auf das entgegengesetzte optische Verhalten, $[\alpha]_D = + 26^0\ 31'$, mit dem beschriebenen Campherpinakon übereinstimmte. Verfasser schliefst aus seinen Versuchen, dafs das Pinakonen nur eine Aethylenbindung enthält, während Pinakonan eine gesättigte Verbindung ist. In betreff der endgültigen Formulirung der beschriebenen Substanzen bleiben weitere Versuche abzuwarten. *Kp.*

Fr. Mahla und F. Tiemann. Ueber einige Umwandlungsproducte des Campheroxims und des Fenchonoxims [1]. — Verfasser besprechen im ersten Theil ausführlich die Darstellung und Eigenschaften des von Angeli und Rimini [2]) als Pernitrosocampher, von ihnen als Camphenylnitramin [3]) bezeichneten Körpers. Die Einwirkung von salpetriger Säure auf eine ätherische Lösung des Campheroxims verläuft unter Bildung von *salpetersaurem Campherimin*, das ausfällt und aus Alkohol durch Aether gefällt wird. Schmelzp. 158 bis 159°. Das leicht zersetzliche, stark giftige *Campherimin* wird durch Ammoniak in Freiheit gesetzt und schmilzt bei 95°. Sublimation tritt unter Zersetzung bei gewöhnlicher Temperatur ein. Natriumbisulfit spaltet die Base und ihre Salze in Ammoniak und Campher. Aus der ätherischen Lösung der Base fällt eingeleitete gasförmige Salzsäure lange Nadeln des *Chlorhydrats*. Bildet ein ätherlösliches Aurat. Das *Jodhydrat* des *Methylcampherimins* wird durch Einwirkung von Jodmethyl auf

[1]) Ber. 29, 2807—2824. — [2]) Ber. 28, 1077; Gazz. chim. ital. 25, I, 406; 26, I, 29, 34. — [3]) Ber. 28, 1079.

Campherimin krystallinisch erhalten, mit Alkali daraus das ölige *Methylcampherimin*. Constitution des Campherimins:



Die Base zersetzt sich unter Verflüssigung bei Behandlung mit Alkali, sowie bei der Destillation im Dampfstrom. Unter gewissen Bedingungen konnte ein nicht untersuchtes Nitril erhalten werden. Chemische Agentien, besonders JH, bilden Campher zurück. Bei Einwirken der Luft, Erwärmen der Salze entstehen zum Theil sehr beständige Nebenproducte, so aus dem Chlorhydrat eine schwache Base, $C_{30}H_{46}N_2$, die ein Aurat bildet. Im Filtrat von der Darstellung des Campheriminnitrats befindet sich das wasserunlösliche, bei 43° schmelzende *Camphenylnitramin*, welches den Complex $-\overset{\|}{C}.NH.NO_2$ enthält. Die Verbindung giebt die Liebermann'sche Reaction und liefert mit alkoholischem Kali ein *weifses* Kaliumsalz, das beim Erwärmen explodirt. Sie enthält eine Aethylenbindung und wird durch Kaliumpermanganat quantitativ in d-Camphersäure übergeführt. Kochen mit wässerigem Ammoniak am Rückflufskühler führt das Nitramin in das Campherimin über. Nach der Brühl'schen Methode konnte auch in dem freien Nitramin eine Aethylenbindung nachgewiesen werden. Wenn Camphernitramin so langsam von Kaliumpermanganat angegriffen wird, so hat dieses seinen Grund in der geringen Löslichkeit des ersteren in Wasser. Als wesentlich erscheint den Verfassern für die Auffassung ihrer Verbindung als Nitramin noch die Beobachtung von Scholl und Born[1]), dafs das sicher als Nitrimin zu betrachtende Product $(CH_3)_3C.C.(CH_3)=N.NO_2$ aus Pinacolinoxim kein Kaliumsalz liefert. Dagegen gelang ihnen die Ueberführung des Nitramins in das Hydrazin bis jetzt nicht. Im Uebrigen bestätigen Verfasser die Mittheilungen von Angeli und Rimini über die Umwandlung des Nitramins in Isocampher. Während sich auf chemischem Wege nur eine Doppelbindung darin nachweisen liefs, führte die optische Bestimmung zu der Annahme zweier Doppelbindungen. — Fenchonoxim verhält sich gegenüber salpetriger Säure dem Campheroxim durchaus ähnlich. Bei Behandlung des Oxims vom Schmelzp. 163° (Wallach 148 bis 149°)

[1]) Ber. 28, 1361.

mit dem Reagens fällt *Fenchoniminnitrat* nieder und in der Lösung befindet sich eine Verbindung, die mit alkalischem Kali kein Salz liefert, sondern NO_2 abspaltet und nach diesem Verhalten als *Nitrimin* aufgefafst wird. Beide Verbindungen sind sonst den Campherderivaten zum Verwechseln ähnlich, nur führt Natriumbisulfit zum Fenchon. Nach Angeli soll aus ihnen ebenfalls Isocampher entstehen. Verfasser knüpfen an dieses Factum eine Reihe von theoretischen Ueberlegungen und lassen es dahingestellt, ob zwischen den beiden Isocamphern Identität oder nur Isomerie vorliegt. Zum Schlufs werden noch gewisse Atomverschiebungen in der Campherreihe besprochen. *Mr.*

M. Pescetta. Drehungsvermögen des α-Mononitrocamphers in verschiedenen Lösungsmitteln [1]). — Kryoskopische und ebullioskopische Bestimmungen des Verfassers zeigen, dafs *Mononitrocampher* in Alkohol und Benzol gleiche Molekulargröfse besitzt. Die schon von Cazeneuve beobachteten Rotationsanomalien des Körpers können daher nicht von einer verschiedenen Molekulargröfse in den einzelnen Lösungsmitteln herrühren. *Mr.*

A. Lapworth. Note on the decomposition of α-Chloronitrocampher [2]). — Erhitzt man α-Brom- oder α-Chlornitrocampher, so tritt unter Entwickelung von Stickoxyden und freiem Halogen heftige Zersetzung ein. Verfasser hat aus dem Rückstand einen in gelben, bei 196 bis 198° schmelzenden Nadeln krystallisirenden Körper erhalten, der ein Hydrazon vom Schmelzp. 169 bis 171° gab und sich identisch dem Campherchinon von Claisen [3]) erwies. *Mr.*

A. Lapworth und Stanley Kipping. Oxidation Products of α-Bromocamphorsulphonic acid [4]). — Verfasser haben die Einwirkung von Salpetersäure auf das Ammoniumsalz der α-Bromcamphersulfosäure studirt. Nach vielstündigem Einwirken konnten sie eine in Wasser fast unlösliche, aus Essigsäure in schönen orthorhombischen Prismen vom Schmelzp. 188 bis 189° krystallisirende Verbindung erhalten, die in verdünnter kalter Sodalösung unlöslich ist und als das Sulfolacton einer Oxydibromcamphersulfonsäure angesprochen wird. Nach dem Befreien der Reactionsflüssigkeit von Schwefel- und Salpetersäure und dem Einengen resultirte ein saurer Syrup, aus dem mit Schwierigkeit eine Oxydibromcamphersulfosäure, aus einem Gemisch von Methylalkohol und Essigäther in pyramidalen, bei 156 bis 158° unter Gas-

---

[1]) Chem. Centr. 67, I, 441; Gazz. chim. ital. 25, II, 418—423. — [2]) Chem. News 73, 207. — [3]) Ber. 22, 330. — [4]) Chem. News 73, 208.

entwickelung schmelzenden Krystallen zu erhalten, isolirt werden konnte. Sie löst sich leicht in Wasser, und krystallisirt daraus unter Wasseraufnahme und schmilzt dann bei 128 bis 133°. Verfasser haben aufserdem noch einige Substanzen erhalten, die aber noch nähere Untersuchung erheischen. *Mr.*

Alexander Ginzberg. Zur Dehydration des Menthan-1, 2, 8-triols [1]). — Trioxymenthan, $C_{10}H_{20}O_3$, durch Oxydation von Terpineol mit Kaliumpermanganat nach der vom Verfasser etwas modificirten Vorschrift von Wallach [2]) gewonnen, wurde mit der 3 Mol. entsprechenden Menge Essigsäureanhydrid sechs Stunden auf 150° erhitzt und das Reactionsproduct im Vacuum fractionirt. Aus der ersten bis 85° siedenden Fraction konnte Cymol isolirt werden, welches bei der Oxydation mit einprocentiger Permanganatlösung in der Kälte neben der p-Oxyisopropylbenzoësäure das bisher nicht beschriebene, bei 215 bis 217° siedende Dimethyl-p-tolylcarbinol lieferte. Die Fraction vom Siedep. 154 bis 155° hatte die Zusammensetzung $C_{10}H_{16}(C_2H_3O_2)_2$ und gab mit Natriumnitrit und alkoholischer Salzsäure [3]) sofort ein blaues Oel, dessen Färbung jedoch sehr bald in Grün überging. Alle Fractionen mit Ausnahme der ersten wurden mit Barythydrat verseift und die erhaltenen wässerigen Lösungen mit Pottasche versetzt und mit Aether ausgeschüttelt. Die durch Verdunsten des Aethers gewonnenen Syrupe setzten sämmtlich identische Krystallisationen ab, welche aus Ligroin in farblosen, triklinen Krystallen vom Schmelzp. 63 bis 64° herauskamen. Diese sieden unter 754 mm bei 259 bis 260°, sind nach $C_{10}H_{16}(OH)_2$ zusammengesetzt, also mit dem Sobrerol isomer und aus Trioxymenthan durch Verlust von 1 Mol. Wasser entstanden. Das neue Glycol ist leicht in Aether, Chloroform, Benzol, Essigäther, schwerer in kaltem Ligroin und noch schwerer in Wasser löslich, schmeckt bitter, zugleich erfrischend und ist ungesättigt. Von Kaliumpermanganat wird es zu einem neuen viersäurigen Alkohol, $C_{10}H_{20}O_4$, oxydirt, welcher einen süfslichen Geschmack hat, schwer in Aether, leichter in Aceton und leicht in Alkohol und Wasser löslich ist. Dieses Menthantetraol ist isomer mit den Limonetriten [4]), bildet aus Aceton und Alkohol mit diesen völlig identische Krystalle, welche jedoch optisch inactiv sind und bei 168,5 bis 169,5° schmelzen. Das Glycol, $C_{10}H_{16}(OH)_2$, welches, mit Natriumnitrit und alkoholischer Salzsäure behandelt, kein blaues Oel liefert, soll nach Ansicht des

[1]) Ber. 29, 1198—1202. — [2]) Ann. Chem. 275, 150. — [3]) Thiele, Ber. 27, 454. — [4]) Ber. 27, 1649.

Verfassers $\Delta^{8,9}$-Menthen-1,2-diol und der viersäurige Alkohol eine der verschiedenen denkbaren inactiven Modificationen des Limonetrits sein. In der Mutterlauge des Glycols ist wahrscheinlich noch ein isomeres Glycol mit der Bindung $\Delta^{4,8}$ enthalten. Denn diese färbte sich nach vollständiger Abscheidung des $\Delta^{8,9}$ Menthen-1,2-diols mit Natriumnitrit und alkoholischer Salzsäure rein blau und zeigte mithin die Baeyer'sche Reaction auf Substanzen mit der Bindung $\Delta^{4,8}$. Durch Erhitzen von Trioxymenthan mit Essigsäureanhydrid auf 200° entstanden dieselben Producte, jedoch viel mehr Cymol und dementsprechend weniger Glycol. Bei der Einwirkung von Acetylchlorid bei 50° wurde statt des Glycols das isomere Sobrerol erhalten. *Kp.*

O. Wallach. Ueber Pulegon. I. Abschnitt[1]). — In einer früheren Arbeit[2]) wurde mitgetheilt, dafs das Pulegon beim Erhitzen mit Ammoniumformiat gespalten wird und eine Base $C_7H_{15}N$ liefert, deren nähere Untersuchung ergab, dafs in ihr ein cyklisches Heptylenamin vorlag. Dieses Ergebnifs führte zu dem Versuche, das Pulegon durch Kochen mit Ameisensäure aufzuspalten. Pulegon wurde mit dem gleichen Volum wasserfreier Ameisensäure zwei Tage lang am aufsteigenden Kühler gekocht, danach die Ameisensäure mit Kalilauge neutralisirt, die oben schwimmende Oelschicht abgehoben und fractionirt. Hierbei zerfällt dieselbe in zwei Fractionen, welche bei 56 bis 58° bezw. bei 163 bis 174° übergehen. Die erste Fraction besteht aus Aceton, welches durch sein bei 187° schmelzendes Semicarbazon[3]) charakterisirt wurde; die zweite Fraction enthält ein cyklisches Methylhexenon, $C_7H_{12}O$. Dieses siedet bei 169°, hat das spec. Gewicht $d = 0{,}915$ und $n_D = 1{,}4456$ bei 21°. Das Semicarbazon der neuen Verbindung bildet aus Methylalkohol Krystallblättchen, welche bei 180° schmelzen; das Oxim, $C_7H_{12}NOH$, ist in Alkohol und Aether sehr leicht löslich und schmilzt bei 43 bis 44°. Noch einfacher läfst sich die gleiche Spaltung des Pulegons in Aceton und cyklisches Methylhexenon durch blofses Erhitzen des Pulegons (10 Thle.) mit Wasser (8 Thle.) im Autoclaven auf 250° bewirken, so dafs diese Methode zur Darstellung des neuen Ketons die geeignetere ist. Schon beim Destilliren von feuchtem Pulegon läfst sich das Auftreten von Spaltungsproducten beobachten. Durch Reduction geht das Oxim des Methylhexenons in eine Base $C_7H_{13}NH_2$ über, welche sich mit dem aus Pulegon mittelst

---

1) Ann. Chem. **289**, 337—361. — 2) Daselbst, **272**, 122. — 3) Thiele, Daselbst, **283**, 19.

Ammoniumformiat erhaltenen Heptylenamin als vollkommen identisch erwies. Zur Bereitung der Base auf letzterem Wege ist es unnöthig, die Substanzen ins Rohr einzuschliefsen. Es genügt, Pulegon mit der doppelten Menge trockenem Ammoniumformiat zwei Tage hindurch über freiem Feuer im Sieden zu erhalten. Nach beendeter Reaction wird die aufschwimmende Oelschicht von der wässerigen Schicht abgehoben und zur Entfernung von unverändertem Pulegon kurze Zeit mit Wasserdampf behandelt. Der dann im Destillationsgefäfs verbliebene Rückstand, die Formylverbindung, wird durch zweistündiges Kochen mit dem fünffachen Volumen concentrirter Salzsäure verseift, die Lösung eingedampft, mit Alkali übersättigt und die abgeschiedenen öligen Basen mit Wasserdampf übergetrieben. Durch wiederholtes Fractioniren wird das Basengemenge in zwei Antheile vom Siedep. 151 bezw. 270° geschieden. Die bei 151° siedende Fraction stellt das Heptylenamin dar. Der auf übliche Weise bereitete Harnstoff, $C_7H_{13}NH.CO.NH_2$, schmilzt bei 177°, der Harnstoff aus dem durch Reduction des Oxims erhaltenen Heptylenamin bei 178°. Um die Beziehungen der mittelst Ammoniumformiat entstehenden Base zu dem Methylhexenon vollkommen sicher zu stellen, wurde sie durch Umsetzung ihres Chlorhydrates mit Natriumnitrit in den Alkohol, und dieser durch Oxydation mit Chromsäure in das Keton übergeführt. Das aus dem Keton dargestellte Semicarbazon schmilzt bei 177° und krystallisirt in Blättchen, ist somit identisch mit dem oben beschriebenen Semicarbazon des cyklischen Methylhexenons. Die Base $C_7H_{13}NH_2$ ist somit eine primäre, gesättigte Base, ein cyklisches Heptylenamin. Die gleichzeitig entstehende hoch siedende Base kommt aus der niedrig siedenden durch Abspaltung von einem Molekül Ammoniak zu Stande und stellt demgemäfs die secundäre Base $(C_7H_{13})_2NH$ dar. Die Base siedet bei 273°, erstarrt in der Kälte zu nadelförmigen Krystallen und bildet ein schwer lösliches Nitrat. — Durch Reduction des Methylhexenons mit Natrium und Alkohol entsteht der zugehörige Alkohol $C_7H_{13}OH$, Methylhexenol (m-Oxy-hexahydrotoluol). Derselbe siedet unter 17 mm Druck bei 77°, unter gewöhnlichem Druck bei 175 bis 176°, hat das spec. Gewicht $d = 0{,}914$ und $n_D = 1{,}4581$ bei 19°. Durch Einwirkung von gelbem Phosphor (1,2 g) und Jod (14 g) in Schwefelkohlenstofflösung auf den Alkohol (9 g) gelingt es leicht, die Hydroxylgruppe gegen Jod auszutauschen. Zur Gewinnung des Jodids wurde die Schwefelkohlenstofflösung nach mehrstündigem Stehen mit Eiswasser durchgeschüttelt, abgehoben, mit Chlor-

calcium getrocknet und das Jodid nach dem Abdunsten des Schwefelkohlenstoffs der Destillation unterworfen. Das Jodid, $C_7H_{13}J$, ist ein schwach gelblich gefärbtes Oel, welches sich bald braunroth färbt und unter 30 mm Druck zwischen 100 bis 110° siedet. Beim Erwärmen mit dem gleichen Volumen Chinolin spaltet es sehr leicht Jodwasserstoff ab und liefert einen ungesättigten Kohlenwasserstoff, C_7H_{12}, Tetrahydrotoluol, zu dessen Gewinnung man das überschüssige Chinolin des Reactionsgemisches mit Eisessig neutralisirt und den ungelöst gebliebenen Kohlenwasserstoff mit Dampf abbläst. Das übergegangene leichte Oel siedet bei 103 bis 105°, hat das spec. Gewicht $d = 0{,}806$ und $n_D = 1{,}4445$ bei 20°, riecht wie Ligroin und verhält sich wie ein ungesättigter Kohlenwasserstoff. Nach der Analyse enthielt das so gewonnene Tetrahydrotoluol noch etwas des Jodids. Renard hat das Tetrahydrotoluol aus der Harzessenz isolirt und giebt den Siedepunkt zu 103 bis 105°, das spec. Gewicht $d = 0{,}797$ an. Durch Oxydation des Methylhexenons mit Kaliumpermanganat in alkalischer Lösung — auf 8 g Keton wurden 23 g Kaliumpermanganat in $^3/_4$ Liter Wasser und 4 g Aetzkali angewandt — wird durch Ausschütteln des mit Schwefelsäure angesäuerten Filtrats mit Aether eine krystallisirende Säure gewonnen, für deren auf die übliche Weise dargestelltes Silbersalz die Zusammensetzung $C_7H_{10}O_4Ag_2$ gefunden wurde. Die Säure $C_7H_{12}O_4$ selbst schmilzt bei 69° und scheint daher mit der β-Methyladipinsäure, welche aus Pulegon oder Menthon durch Oxydation erhalten wird und bei 84 bis 85° schmilzt, nicht identisch zu sein. Doch bleibt noch zu untersuchen, ob nicht nur kleine Verunreinigungen den Schmelzpunkt der in allen Lösungsmitteln leicht löslichen Säure herabdrücken. Als nächst niederes Homologes des Methyl-(1)-hexenons(3), $C_7H_{12}O$, ist das Hexenon, $C_6H_{10}O$, zu betrachten, welches von Wislicenus und Mayer[1]) durch Destillation von pimelinsaurem Calcium dargestellt worden ist. Das Methylhexenon ist isomer mit dem Suberon, dessen Semicarbazon bei 163 bis 164° schmilzt. Da das Pulegon durch einfache hydrolytische Spaltung in Methylhexenon und Aceton zerlegt wird, so erscheint nunmehr die für das Pulegon von Semmler[2]) zuerst in Betracht gezogene Formel als sichergestellt. — II. Abschnitt. Das schon früher[3]) beschriebene normale Pulegonoxim entsteht sofort in festem Zustande, aber in nicht sehr befriedigender Ausbeute, unter folgenden Bedingungen: zu 10 g Pulegon in dem dreifachen

---

[1]) Ann. Chem. 275, 361. — [2]) Ber. 25, 3519. — [3]) Ann. Chem. 277, 160.

Volum absoluten Alkohols wird eine Auflösung von 10 g Kali in 5 g Wasser gesetzt, auf 80° erwärmt, unter Umschütteln 10 g Hydroxylaminchlorhydrat, gelöst in 10 g Wasser, schnell hinzugegeben, die Temperatur noch 10 Minuten auf 80° gehalten und nach dem Erkalten in Wasser gegossen. Durch Reduction dieses Oxims mittelst Natrium und Alkohol entsteht eine krystallisirende Base, $C_{10}H_{17}NH_2$, Pulegonamin, welche bei 50° schmilzt, zwischen 205 bis 210° destillirt und aus der Luft begierig Kohlensäure anzieht. Das Oxalat ist leicht löslich und enthält ein Molekül Krystallwasser, der Harnstoff schmilzt bei 104 bis 105°, der Phenylharnstoff bei 154 bis 155°. Das Pulegonamin ist mit dem Bihydrocarvylamin und dem Thujonamin isomer. Das wasserhaltige Pulegonoxim, $C_{10}H_{19}NO_2$, regenerirt, wenn man es mit Eisessig und Zinkstaub zu reduciren versucht, in reichlicher Menge Pulegon. Daneben entstehen nicht weiter untersuchte, nichtbasische Producte. — III. Abschnitt. Durch Addition von Brom an Pulegon in stark abgekühlter Eisessiglösung entsteht Pulegonbibromid, $C_{10}H_{16}O.Br_2$, welches auf Zusatz von Wasser als schweres Oel ausfällt. Bei der Einwirkung von Natriummethylat entsteht aus dem Bromid nicht das Keton zurück, sondern eine Säure, $C_{10}H_{16}O_2$, Pulegensäure. Dazu läfst man aus 90 g Pulegon dargestelltes Bibromid langsam in eine Auflösung von 45 g Natrium in 500 ccm Methylalkohol fliefsen und kocht vier Stunden am Rückflufskühler. Darauf wird unangegriffenes Pulegon und der Methylalkohol mit Dampf abgeblasen, der Rückstand durch Schütteln mit Aether von harzigen Producten befreit, angesäuert und die organische Säure in Aether aufgenommen. Gereinigt wird die Säure entweder durch Destillation im Vacuum oder durch das Ammoniaksalz hindurch. Die Pulegensäure ist flüssig und siedet unter 13 mm Druck zwischen 150 bis 155°, unter gewöhnlichem Druck zersetzt sie sich. Sie hat das spec. Gewicht $d = 1,007$ und $n_D = 1,48071$ bei 19°. Die Säure ist ungesättigt. Pulegensäureamid, $C_9H_{15}CONH_2$, durch Erhitzen des Ammoniumsalzes mit etwas Ammoniumcarbonat im Rohr auf 185° dargestellt, bildet wollige Nadeln, welche bei 121 bis 122° schmelzen, in Alkohol und Aether leicht, schwerer in kochendem Wasser und verdünntem Alkohol löslich sind. Durch Erhitzen des Amids mit der dreifachen Menge Phosphorsäureanhydrid, Zersetzen der Reactionsmasse mit Wasser und Destillation mit Wasserdampf wird das Pulegensäurenitril, $C_{10}H_{15}N$, erhalten. Dasselbe ist flüssig, siedet bei 218 bis 220°, hat das spec. Gewicht $d = 0,8935$ und $n_D = 1,47047$ bei 22°. Durch

Reduction mittelst Natrium und Alkohol geht das Nitril in eine menthylaminartig riechende Base über, deren Harnstoff bei 97 bis 99° schmilzt. Durch Sättigen einer methylalkoholischen Lösung der Pulegensäure mit Salzsäuregas wurde der Hydrochlorpulegensäuremethylester gewonnen, welcher in einer Kältemischung erstarrt und unter 12 mm Druck bei 113 bis 116° farblos übergeht. Bei der Destillation unter gewöhnlichem Druck zersetzt sich die Pulegensäure in Kohlensäure und den Kohlenwasserstoff, C_9H_{16}, Pulegen, welcher durch Waschen mit Alkali von anhaftender Säure befreit, mit Potasche getrocknet, bei 138 bis 140° siedet, das spec. Gewicht $d = 0,79$ und $n_D = 1,44$ bei 20° hat und Halogen, Halogenwasserstoff und Nitrosylchlorid addirt. Das Nitrosochlorid, $C_9H_{16}.NOCl$, schmilzt bei 74 bis 75°, ist sehr leicht löslich und spaltet beim Erwärmen mit Alkoholat Salzsäure ab. — Die Lösung der Pulegensäure in Natronlauge wird durch 4 proc. Permanganatlösung schon in der Kälte energisch oxydirt. Durch Ausschütteln mit Aether wird dem alkalischen Filtrat ein neutraler Körper entzogen, welcher durch Fällung seiner Lösung in Chloroform mit Petroläther in lockeren Kryställchen vom Schmelzp. 129 bis 130° und Siedep. 185° unter 20 mm Druck erhalten wird und die Zusammensetzung $C_{10}H_{16}O_3$ besitzt. Eben dieselbe Verbindung entsteht durch Oxydation der Pulegensäure mit Chromsäureanhydrid in verdünnter schwefelsaurer Lösung in der Wärme (4 Mol. CrO_3 auf 3 Mol. $C_{10}H_{16}O_2$). Wasserdampf entzieht dieser Lösung nach beendeter Reaction Aceton und Oele, die im Geruch an Mesityloxyd und Phoron erinnern. Aus dem sauren Kolbenrückstande wird die Verbindung $C_{10}H_{16}O_3$, nachdem von ausgeschiedenem Harz abfiltrirt worden ist, durch Ausschütteln mit Aether gewonnen. Dieselbe wird unter Vorbehalt als ein Oxylacton angesprochen. Wird sie mit etwa der sechsfachen Menge Schwefelsäure — 2 Vol. Schwefelsäure auf 1 Vol. Wasser — vorsichtig erwärmt, so wird sie in Kohlensäure und ein Keton, $C_9H_{16}O$, gespalten. Dieses, durch Wasserdampfdestillation gereinigt, siedet bei 183°, hat das spec. Gewicht $d = 0,8925$ und $n_D = 1,44506$ bei 21° und ist eine gesättigte Verbindung. Das Semicarbazon krystallisirt aus heifsem Methylalkohol in derben, harten, bei 169 bis 170° schmelzenden Nadeln, das Oxim, $C_9H_{16}NOH$, in Nadeln, welche bei 94° schmelzen. — Die Pulegensäure bezw. das Pulegennitril zeigen in ihren physikalischen Constanten eine unverkennbare Aehnlichkeit mit der isomeren Campholen- und Fencholensäure bezw. deren Nitrilen. Betreffs der Constitution der angeführten Verbindungen sei auf das Original verwiesen. *Kp.*

O. Wallach. Ueber Condensationsproducte cyklischer Ketone und Synthesen innerhalb der Terpengruppe [1]. — Das durch hydrolytische Spaltung des Pulegons entstehende cyklische Methylhexanon [2], $C_7H_{12}O$, ist eine zu Condensationsreactionen ungemein geneigte Substanz. Durch Einleiten von trockenem Salzsäuregas in die Verbindung und Umkrystallisiren des enstandenen festen Reactionsproductes werden farblose Krystalle erhalten, welche bei 90° schmelzen. Diese sind nach $C_{14}H_{23}OCl$ zusammengesetzt und mithin das Salzsäure-Additionsproduct eines Ketons, $C_{14}H_{22}O$, welches durch Condensation von 2 Mol. Methylhexanon entstanden ist. Wird die Salzsäure durch Bromwasserstoffsäure ersetzt, so entsteht die bei 90 bis 91° schmelzende Verbindung $C_{14}H_{23}OBr$. Durch kurzes Erhitzen mit Anilin wird aus beiden Halogenwasserstoffverbindungen das Keton $C_{14}H_{22}O$ erhalten, welches unter 10 mm bei 143 bis 144° als ein dickes, schwach riechendes Oel überdestillirt. Sein Oxim krystallisirt gut, schmilzt bei 120° und geht bei der Reduction in eine bei etwa 50° schmelzende und unter 20 mm bei 165 bis 166° siedende Base, $C_{14}H_{23}NH_2$, über. Das Chlorhydrat derselben ist in Wasser ziemlich schwer löslich, das Nitrat fällt auf Zusatz einer Salpeterlösung zu der Lösung des Chlorhydrats aus. Durch Addition von Salzsäure entsteht aus dem Keton die ursprüngliche Verbindung $C_{14}H_{23}OCl$. — Ein Gemisch gleicher Moleküle Methylhexanon und Benzaldehyd wird durch Natriumäthylat sofort condensirt. Das Reactionsproduct $C_{14}H_{16}O$ destillirt unter 13 mm bei 190 bis 200° und bildet nach dem Umkrystallisiren aus Aether fast farblose, sehr lösliche, bei 59° schmelzende Krystalle. Das Oxim dieser Verbindung kommt aus verdünntem Alkohol in farblosen, durchsichtigen Prismen heraus, welche bei 109 bis 110° schmelzen. Wendet man auf 1 Mol. Methylhexanon 2 Mol. Benzaldehyd an, so erhält man unter sonst gleichen Bedingungen das Dibenzyliden-Methylhexanon, $C_{11}H_{20}O$, in intensiv gelb gefärbten, kleinen Nadeln aus Alkohol, welche bei 126 bis 128° schmelzen. Mit Aceton entsteht bei mehrwöchentlicher Einwirkung in alkoholisch-alkalischer Lösung ein dem Pulegon isomeres Condensationsproduct, welches ähnlich siedet und wie dieses riecht. In der gleichen Weise condensiren sich eine Reihe von Terpenketonen mit Aldehyden. Ein Gemisch gleicher Moleküle Menthon und Benzaldehyd erstarrt beim Einleiten von Salzsäuregas zu einer Krystallmasse, welche nach 24stündigem Stehen mit Natronlauge gewaschen,

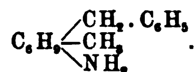
[1] Ber. 29, 1595—1601. — [2] Ann. Chem. 289, 337.

auf Thon abgesaugt und aus Alkohol umkrystallisirt wird. Die so erhaltenen weifsen Krystallnadeln besitzen den Schmelzp. 140° und die Zusammensetzung $C_{17}H_{23}OCl$ des Salzsäureadditionsproductes des Benzyliden-Menthons. Dieses selbst wird durch Kochen mit Natriumäthylat aus der chlorhaltigen Verbindung gewonnen und stellt ein dickes, unter 12 mm bei 188 bis 189° siedendes Oel dar. Mit Salzsäuregas regenerirt es das ursprüngliche Chlorid, beim Schütteln mit Bromwasserstoff-Eisessig entsteht das entsprechende gut krystallisirte, bei 115 bis 116° unter Aufschäumen schmelzende Bromid. Das Oxim krystallisirt aus Alkohol oder Aether in wolligen, bei 160 bis 161° schmelzenden Nadeln. Benzyliden-Pulegon entsteht unter den gleichen Bedingungen wie Benzyliden-Methylhexanon und ist ein dickes Oel, welches unter 12 mm bei 202 bis 203° siedet. Das Condensationsproduct von Benzaldehyd und Carvon wurde noch nicht näher untersucht. Mit Eucarvon entstehen unter dem Einflufs von Natrimäthylat zwei Verbindungen. Die eine, in Alkohol schwer lösliche und aus einem Gemisch von Alkohol und Chloroform umzukrystallisirende, bildet schneeweifse Blättchen vom Schmelzp. 193 bis 194° und ist kein einfaches Condensationsproduct zwischen den Componenten. Dagegen ist die zweite Verbindung normales Benzyliden-Eucarvon, $C_{17}H_{18}O$, und krystallisirt in mefsbaren, bei 112 bis 113° schmelzenden Krystallen. Aus Suberon, $C_7H_{12}O$, entsteht mit 2 Mol. Benzaldehyd durch Einwirkung von Natriumäthylat die Dibenzylidenverbindung $C_7H_8O(C_7H_6)_2$ in fast farblosen Krystallen vom Schmelzp. 107 bis 108° aus Alkohol. Aus Methylpentanon sind dargestellt worden die Dibenzylidenverbindung, gelbe, in Alkohol ziemlich schwer lösliche Krystalle vom Schmelzp. 149 bis 151° und der Zusammensetzung $CH_3 . C_5H_3O(C_7H_6)_2$, und ein Condensationsproduct mit Aceton. Dies entsteht schwieriger, ist mit den Phoronen $C_9H_{14}O$ isomer, siedet und riecht ähnlich wie diese und liefert ein bei 85 bis 87° schmelzendes Oxim. Die erörterte Condensationsreaction besitzt allgemeineren diagnostischen Werth zum Nachweis einer bezw. zweier Methylengruppen in Nachbarstellung zu einer Carbonylgruppe in cyklischen Ketonen. *Kp.*

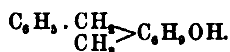
O. Wallach. Ueber Condensationsproducte cyklischer Ketone und Synthesen innerhalb der Terpengruppe (II) [1]. — Synthetisches Pulegon, $C_{10}H_{16}O$, erhalten durch Condensation des Methylhexanons mit Aceton [2], ist dem natürlichen Pulegon isomer. Es kann durch

[1]) Ber. 29, 2955—2966. — [2]) Daselbst, S. 1597.

sein Semicarbazon hindurch rein erhalten werden. Letzteres existirt in zwei Modificationen, einer nicht krystallinischen unter 100° schmelzenden und einer in Nadeln krystallisirenden, deren Schmelzpunkt bei 144° ist. Beide geben durch verdünnte Schwefelsäure das reine Pulegon, welches bei 14 mm Druck zwischen 94 bis 95° siedet. Spec. Gew. = 0,918 und n_D = 1,46732 bei 20°. Der Geruch ist dem natürlichen Pulegon sehr ähnlich. Während aber dieses durch Reduction in Menthol übergeführt wird, giebt das neue Pulegon bei Einwirkung von überschüssigem Natrium auf die ätherische oder alkoholische Lösung einen ungesättigten, dem Terpineol isomeren Alkohol, das Pulegol, $C_{10}H_{17}OH$, als dicke, bei 15 mm Druck zwischen 103 bis 104°, unter gewöhnlichem Druck bei 215° siedende Flüssigkeit. Dichte = 0,912 und n_D = 1,4792 bei 20°. Durch Phosphorpentoxyd geht das Pulegol über in ein synthetisches Terpen, $C_{10}H_{16}$, welches bei 173 bis 175° siedet, aber noch nicht ganz rein erhalten wurde. Gegen verdünnte Säure verhält sich das neue Pulegon dann natürlich gleich, indem es sich in Aceton und Methylhexanon spaltet. Auch mit Benzaldehyd condensirt es sich, dagegen verläuft die Oxydation ganz anders. Aus den vorliegenden Thatsachen glaubt Verfasser keine bestimmten Schlüsse auf die Constitution der Verbindung machen zu können und verschiebt wegen Mangel an reinem Material die weitere Erörterung der Frage auf später. Als Nebenproduct bei der Condensation von Methylhexanon mit Aceton treten neben Producten der Selbstcondensation des Methylhexanons noch weitere Verbindungen auf, von denen eine bei 179 bis 183° siedende aus 1 Mol. Methylhexanon und 2 Mol. Aceton entstanden ist. Benzylidenmethylhexanon, $C_7H_{10}O:CH.C_6H_5$, wie früher [1]) beschrieben dargestellt, giebt ein Oxim, welches durch Reduction mit Natrium in alkoholischer Lösung in eine gesättigte Base übergeht, das Benzylhexahydro-m-Toluidin,

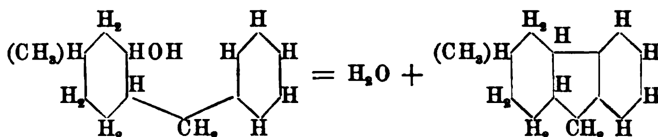


Dasselbe siedet zwischen 235 bis 245°, giebt eine bei 168° schmelzende Acetylverbindung, sowie ein festes Chlorhydrat, aus welchem durch Kaliumcyanat ein bei 185° schmelzendes Carbamid, $C_{14}H_{19}.NHCONH_2$, erhalten wird. Benzylmethylhexanol (Benzylhexahydro-m-kresol),



[1]) Ber. 29, 1596.

Während das synthetische Pulegon durch Natrium nicht vollständig reducirt wird, bildet das Benzylidenmethylhexanon den gesättigten Alkohol Benzylmethylhexanol. Derselbe ist mit Wasserdämpfen flüchtig, krystallisirt aus Methylalkohol in bei 97° schmelzenden Nadeln und giebt bei der Einwirkung von Phosphorpentoxyd den gesättigten Kohlenwasserstoff Hexahydromethylfluoren, $C_{14}H_{18}$. Derselbe siedet unter 14 mm Druck bei 128° und entfärbt weder Brom noch Permanganat. Dichte = 0,99, n_D = 1,5455 bei 20°. Da in dem Kohlenwasserstoff aufser den drei Benzolbindungen keine doppelte Bindung enthalten sein kann, so nimmt Verfasser an, dafs das im Hexanring stehende Hydroxyl mit Wasserstoff der Benzolgruppe unter erneuter Ringschliefsung ausgetreten ist in folgendem Sinne:



Mit dieser Reaction ist ein Weg zu öffnen zur Darstellung von partiell hydrirten, höheren Kohlenwasserstoffen. Ueber mehrkernige, hydrirte Ringketone. Unter Einflufs von alkoholischem Alkali findet bei den Ketonen verschiedener Ringsysteme Selbstcondensation statt, und zwar sehr leicht bei den Pentanonen, schwieriger bei den Hexanonen und noch schwerer beim Heptanon (Suberon). Bicyklopentenpentanon, $C_{10}H_{14}O$, aus 2 Mol. Pentanon (aus Holzöl) durch Austritt von H_2O entstanden, ist ein farb- und geruchloses Oel, nicht ähnlich dem isomeren Carvon. Es siedet bei 253 bis 254°, unter 12 mm Druck bei 117 bei 119°. Dichte = 1,0176 und n_D = 1,52095 bei 20°. Die gefundene Molekularrefraction weicht von der für ein Keton berechneten ab (44,92 statt 43,72), ähnlich wie dieses bei Carvenon etc.[1]) stattfindet, jedoch zeigt die Verbindung alle Reactionen eines Ketons mit einer Aethylenbindung. Sie giebt ein bei 123 bis 124° schmelzendes Oxim und ist noch zu weiteren Condensationen mit Benzaldehyd u. s. w. fähig. Tricyklodipentenpentanon, $C_{15}H_{20}O$, tritt als Nebenproduct bei der Darstellung der Bicykloverbindung auf, kann auch durch Condensation der letzteren mit 1 Mol. Pentanon erhalten werden. Es krystallisirt aus Methylalkohol in hellgelben, nadelförmigen oder blätterigen Krystallen, welche bei 76 bis 77° schmelzen. Es bildet kein Oxim. Bicyklomethylpentenmethyl-

[1]) Ber. 28, 1963.

pentanon, $C_{12}H_{18}O$, aus 3-Methyl-1-pentanon [1]) dargestellt, ist ein farb- und geruchloses Oel, welches unter 13 mm Druck bei 127° siedet. Es giebt ein bei 94° schmelzendes Oxim und wird durch Reduction mit Natrium in einen unter 13 mm Druck bei 121° siedenden Alkohol übergeführt. Bicyklohexenhexanon, $C_{12}H_{18}O$, durch Einwirkung von Natriummethylat auf cyklisches Hexanon (aus Pimelinsäure) als schweres Oel erhalten, giebt ein bei 146 bis 148° schmelzendes Oxim, $C_{12}H_{18}NO_2$; aufserdem entsteht ein weiteres Condensationsproduct, wahrscheinlich aus 3 Mol. Hexanon gebildet. Bicyklomethylhexenmethylhexanon, $C_{14}H_{22}O$, durch Condensation mit Salzsäure, wie früher [2]) mitgetheilt, erhalten, siedet bei 10 mm Druck zwischen 143 bis 144°. Dichte = 0,9635 und n_D = 1,4955 bei 20°. Das Oxim schmilzt bei 152° [nicht 120°] [1]). *v. R.*

O. Wallach. Ueber Isothujon und Thujamenthon [3]). — Isothujon ist reactionsfähiger als Thujon, vorsichtige Oxydation führt zu einer Ketonsäure, $C_{10}H_{16}O_3$, die bei 12 mm Druck bei 142 bis 143° siedet. Die *Ketoximsäure* schmilzt bei 153°, das *Semicarbazon* bei 193°. Die *Isothujaketonsäure* ist im Gegensatz zu den Isomeren aus Thujon unzersetzt destillirbar, siedet bei 271 bis 272°, und giebt mit Brom und Natronlauge Isopropylbernsteinsäure. Das Reductionsproduct des Isothujons, *Thujamenthon*, liefert ebenfalls eine Ketonsäure, ihr Semicarbazon schmilzt bei 174,5°. Bei der weiteren Oxydation wurden verschiedene Säuren isolirt. Durch Einleiten von Salzsäuregas in die methylalkoholischen Lösungen der Thujaketonsäuren wurden gechlorte Ester erhalten, während Brom in alkalischer Lösung eine gesättigte Bicarbonsäure, $C_8H_{14}O_4$, giebt. Die Thujaketonsäuren scheinen daher gesättigt zu sein, aber doch eine leicht verschiebbare Bindung zu enthalten. *Mr.*

L. J. Wolpian. Zur Frage über die Structur des Cymols und des Terpens des Cuminöles [Cuminum cyminum] [4]). — Da die Cymole in den ätherischen Oelen stets von Terpenen begleitet sind, und die Methoden ihrer Gewinnung aus den Oelen in den meisten Fällen in fractionirter Destillation bestanden, so schien dem Verfasser der Zweifel an der Reinheit derselben und mithin auch an der Feststellung der Identität gerechtfertigt. Aus diesem Grunde hielt Verfasser es für nöthig, die Frage über die Constitution eines der natürlichen Cymole einer erneuten Unter-

---

[1]) Ber. 28, 3208. — [2]) Ber. 29, 1595. — [3]) Nachr. d. Kgl. Ges. d. Wiss. zu Göttingen 1896, S. 68—69. — [4]) Russ. Zeitschr. Pharm. 35, 97—101, 113—117, 129—133, 145—149, 161—166.

suchung zu unterwerfen, und zugleich eine Methode für die Gewinnung derselben in absolut reinem Zustande aus ätherischen Oelen auszuarbeiten. Als Ausgangsmaterial für die Cymolgewinnung diente ihm ein Oleum cumini von Schimmel u. Co., welches bei 18° das spec. Gew. 0,89225 hatte und die Ebene des polarisirten Lichtes bei 100 mm Rohrlänge um 7° 23′ nach rechts drehte. Es wurde durch Destillation von der Hauptmasse des Cuminols befreit, mit gesättigter Natriumbisulfitlösung dreimal ausgeschüttelt, mit Aetzkali behandelt und dann acht Stunden über Natrium am Rückflufskühler gekocht. Das nun abdestillirte Gemenge von Terpen und Cymol wurde der fractionirten Destillation unterworfen, es ergab sich jedoch mit Hülfe des Polarisationsapparates, dafs es nicht möglich sei, Terpen von Cymol durch fractionirte Destillation zu trennen, und dafs demnach die Mehrzahl der früheren Forscher mit unreinem Material gearbeitet hätten. Es wurde nun das Terpen in das bei 208° siedende Chlorhydrat verwandelt und die Fractionirung unter vermindertem Druck ausgeführt. So wurde reines, optisch inactives Cymol erhalten, welches bei 763 mm Druck bei 173,5 bis 174,5° siedete und bei 20° das spec. Gew. 0,8588 zeigte. Es lieferte nach dem Sulfuriren ein α-Baryumsalz mit 3 Mol. Wasser und ein β-Baryumsalz mit 2 Mol., das α-Natriumsalz hatte 5 Mol. Wasser und das α-Sulfamid schmolz bei 112 bis 113°. Das Cumincymol ist also p-Methylisopropylbenzol. — Bei der Untersuchung des Terpens gelingt es Verfasser nicht, dasselbe in ein krystallisirendes Chlorhydrat oder Bromid überzuführen. Es hat nach ihm die gröfste Aehnlichkeit mit dem Terpen, welches Flawitzki aus dem russischen Terpentinöl gewann. *Th.*

E. Jünger und A. Klages. Ueber Halogenderivate des Camphens und Hydrocamphens [1]. — Verfasser haben vergeblich versucht, die Stellung des Chloratoms im Camphenhydrochlorid festzulegen. Durch Behandlung mit Eisessig wurde aus letzterer Substanz Isobornylacetat vom Siedep. 106 bis 107° unter 13,5 mm Druck und daraus durch Verseifung Isoborneol vom Schmelzp. 216° erhalten. Das isomere Bornylchlorid gab auf demselben Wege nicht Bornyl-, sondern Isobornylacetat. Dies läfst sich so erklären, dafs beide Chloride unter den Versuchsbedingungen unter Salzsäureabspaltung in Camphen übergehen, und dafs letzteres bei Gegenwart einer Mineralsäure mit Essigsäure, wie dies Bertram und Walbaum [2]) nachgewiesen haben,

[1]) Ber. 29, 544—547. — [2]) J. pr. Chem. [N. F.] 49, 1.

Isobornylacetat liefert. Die Schmelzpunkte für das Camphenhydrochlorid variiren sehr; der höchste Schmelzpunkt wurde bei 165°, nach mehrtägigem Stehen wurde er bei 158°, nach Umkrystallisiren aus salzsäurehaltigem Alkohol bei 152° beobachtet, während in der Literatur die Angaben zwischen 145 bis 147° schwanken. Durch Einwirkung von Brom auf Bornylchlorid und Camphenhydrochlorid und darauffolgende Abspaltung von 1 Mol. Salzsäure aus den erhaltenen Verbindungen durch Behandlung mit Chinolin entsteht dasselbe Bromcamphen, welches mit dem von Wallach[1]) durch directe Bromirung des Camphens erhaltenen Bromid identisch ist. Zur Darstellung des Bromids aus dem Camphenhydrochlorid wurde etwas mehr als 1 Mol. Brom in die Chloroformlösung des Chlorids eingetragen, nach 24stündigem Stehen Lösungsmittel und Bromwasserstoff auf dem Wasserbad verjagt, das rückständige Oel mit der fünffachen Menge Chinolin destillirt und das Destillat nach Behandlung mit verdünnter Schwefelsäure im Vacuum destillirt. Die Fraction 70 bis 90° unter 35 mm Druck ist nicht einheitlich. Das Bromcamphen findet sich in der Fraction 120 bis 125°. Das Bromcamphen siedet unter gewöhnlichem Druck unzersetzt bei 226 bis 227°, hat das specif. Gewicht $d^{15^0} = 1{,}265$ und $n_D = 2{,}52\,605$. Es ist mit Wasserdämpfen flüchtig, beständig gegen Aetzkali und Silberacetat, addirt leicht 1 Mol. Brom, welches bei der Behandlung mit Chinolin wieder abgespalten wird, verharzt mit concentrirter Schwefelsäure unter Bromwasserstoffabspaltung und wird durch nascirenden Wasserstoff in Camphen übergeführt. Das von den Verfassern aus dem Isoborneol mittelst Phosphorpentachlorid neu dargestellte Camphenhydrochlorid zeigt den gleichen Schmelzpunkt 157° wie das Bornylchlorid, geht gleich diesem beim Kochen mit Chinolin unter Abspaltung von Salzsäure in Camphen über, liefert beim Kochen mit Essigsäure Isobornylacetat und mit Brom Bromcamphen vom Siedep. 227 bis 228°. Gleichwohl halten Verfasser die beiden Bornylchloride nicht für identisch, sondern für stereoisomer, gleichwie sie die Isomerie der beiden Borneole auf Raumisomerie zurückgeführt wissen wollen. *Kp.*

A. Reychler. Ueber Isobornylchlorid und Champhenchlorhydrat[2]). — Camphenchlorhydrat entsteht nach der Riban'schen Darstellungsweise durch Sättigung einer Lösung von Camphen in nicht allzuviel Alkohol mit gasförmiger Salzsäure in nahezu

[1]) Ann. Chem. 230, 293. — [2]) Ber. 29, 697—699; Bull. soc. chim. [3] 15, 366—376, siehe auch die Berichtigung Ber. 29, 1845.

quantitativer Ausbeute. Beim Einleiten von Salzsäure in die alkoholische Lösung von Isoborneol erstarrt die Lösung nach kurzer Zeit zu einem Krystallmagma von Isobornylchlorid. Aus salzsäurehaltigem Alkohol zweimal umkrystallisirt, zeigte das Champhenchlorhydrat den Schmelzp. 149 bis 151°, das Isobornylchlorid 150 bis 152°. Beide Substanzen sind in Petroläther leicht löslich und krystallisiren schlecht daraus. Aus der Lösung in Alkohol, von welchem beide Körper nur wenig aufgenommen werden, krystallisiren sie übereinstimmend in sternförmigen, meistens sechsstrahligen Gruppirungen, farrenkrautähnlich verästelt und manchmal aus sechsseitigen Blättchen zusammengesetzt. Borneol wird durch Einleiten von Salzsäure in seine alkoholische Lösung nicht verändert. Das nach Wallach's Vorschrift mittelst Phosphorpentachlorid dargestellte Bornylchlorid schmilzt nach einmaligem Umkrystallisiren aus salzsäurehaltigem Alkohol bei 158 bis 159° und krystallisirt in Formen, welche von denen der beiden obigen Verbindungen nicht zu unterscheiden sind. Der Verfasser hält Camphenchlorhydrat und Isobornylchlorid für identisch und stereoisomer mit dem Bornylchlorid. Die Beziehungen dieser Chloride zu dem Pinen und Camphen sind auf Grund der Bredt-Wagner-Baeyer'schen Formeln leicht abzuleiten. Die Erklärung stöfst aber bei Annahme der Formeln von Tiemann auf Schwierigkeiten. *Kp.*

A. Reychler. Ueber Camphenbromid [1]. — Beim Bromiren von Camphen nach der Methode von Wallach in ätherisch-alkoholischer Lösung entsteht neben dem bekannten Monobromcamphen, $C_{10}H_{15}Br$, noch ein Dibromid, $C_{10}H_{16}Br_2$, welches beim Destilliren des mit Wasser ausgefällten Reactionsproductes mit Wasserdampf in nicht unbedeutender Menge zurückbleibt und durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus Alkohol in abgeplatteten, doppeltbrechenden Prismen vom Schmelzp. 92° erhalten wird. Wird Camphen in Petrolätherlösung bei —10° mit 1 Mol. Brom versetzt, die Lösung mit Sodalösung gewaschen, mit Chlorcalcium getrocknet, so krystallisirt beim freiwilligen Verdunsten das Bromid, $C_{10}H_{16}Br_2$, heraus (8 g aus 27,7 g Camphen). Das abfiltrirte ölige Hauptproduct konnte abermals durch Destillation mit Wasserdampf in das flüchtige Monobromcamphen, $C_{10}H_{15}Br$, und in das zurückbleibende Dibromid getrennt werden. Durch Erhitzen von Monobromcamphen mit einer Auflösung von Phenolkalium in Phenol auf 170° entstand *nicht* unter Bromwasserstoffabspaltung der erwartete Kohlenwasserstoff $C_{10}H_{14}$. *Kp.*

---

[1] Ber. 29, 900—901; Bull. soc. chim. [3] 16, 529.

Arthur Lapworth u. Frederic Stanley Kipping. Derivate der Camphensulfonsäuren[1]). — Verfasser haben früher durch Einwirkung von Schwefelsäure auf Campher und Behandeln der Natriumsalze der gebildeten Sulfonsäuren mit Phosphorpentachlorid ein Oel erhalten, aus welchem sie zwei Chloride der Sulfocamphersäure abschieden. Sie haben die Untersuchung des Oeles fortgesetzt und aus demselben nach einem umständlichen, näher beschriebenen Verfahren zwei weitere Chloride isolirt von der Zusammensetzung $C_{10}H_{14}Cl.SO_2Cl$, welche sie mit den Namen α- und β-Chlorcamphensulfochlorid bezeichnen, deren Beziehungen zum Camphen jedoch noch nicht experimentell festgestellt sind. — α-Chlorcamphensulfochlorid, einer der Hauptbestandtheile des ursprünglichen Oeles, ist dimorph. Aus Aceton, Essigäther, Aether, Chloroform, Benzol, Petroläther und kaltem Methylalkohol wurde es in bei 83 bis 84° schmelzenden triklinen Prismen erhalten. Aus heifsem Methylalkohol scheidet es sich in glänzenden Tafeln oder Pyramiden ab, welche bei 87 bis 88° schmelzen und an der Luft allmählich in die erste Modification zurückverwandelt werden. Durch Schmelzen geht die erste Modification in die zweite über. Beide wurden krystallographisch untersucht. Das Sulfochlorid ist gegen Wasser verhältnifsmäfsig beständig. Längeres Kochen damit verwandelt es in Chlorcamphensulfonsäure, wobei zugleich α-Dichlorcamphen gebildet wird. Letzteres erhält man fast quantitativ durch Erhitzen des Chlorids mit Wasser auf 120°, auch durch Erhitzen des Chlorids für sich auf 160 bis 180°. — α-Chlorcamphensulfamid, $C_{10}H_{14}Cl.SO_2.NH_2$, wurde aus allen Lösungsmitteln in feinen Tafeln erhalten, welche bei 135° schmelzen, dann sofort erstarren und bei 161 bis 162° wiederum schmelzen, ist also wahrscheinlich ebenfalls dimorph. — α-Chlorcamphensulfanilid, $C_{10}H_{14}Cl.SO_2.NHC_6H_5$, krystallisirt aus Methylalkohol in langen, gestreiften Tafeln vom Schmelzp. 234°. — α-Chlorcamphensulfonsäure, $C_{10}H_{14}Cl.SO_3H$, erhalten durch Erhitzen des Chlorids mit Baryumhydratlösung, ist in Wasser und Alkohol sehr leicht, in Essigäther, Aceton, Chloroform und heifsem Benzol ziemlich leicht, in Aether schwer löslich und unlöslich in Petroläther. Aus heifsem Benzol krystallisirt sie in schmalen, länglichen Tafeln, welche beim Erhitzen sich dunkel färben und bei 264 bis 265° unter Aufblähen und Entwickelung von Schwefeldioxyd schmelzen. Das Kalium- und Natriumsalz wurden aus Wasser in Krystallen erhalten. — α-Dichlorcamphen, $C_{10}H_{14}Cl_2$,

[1]) Chem. Soc. J. 69, 408, 1546—1566.

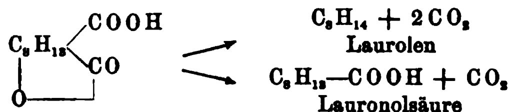
wie oben angegeben durch Erhitzen aus Chlorcamphensulfochlorid dargestellt und durch Destillation im Dampfstrom gereinigt, ist in Petroläther, Benzol, Essigäther und Aceton sehr leicht löslich, weniger in Methyl- und Aethylalkohol, und fast unlöslich in Wasser. Aus heifsem Methylalkohol wurde es in schönen Nadeln oder Prismen erhalten, welche bei 72 bis 73° schmelzen und leicht sublimiren. Gegen Reductions- und Oxydationsmittel ist die Verbindung sehr beständig. — β-Chlorcamphensulfochlorid, $C_{10}H_{14}Cl.SO_3Cl$, in dem Ausgangsmaterial in geringer Menge enthalten, scheint nicht dimorph zu sein. Zwar erhält man es aus Petroläther in grofsen Tafeln, die an der Luft undurchsichtig werden, aus heifsem Methylalkohol in langen Nadeln; beide schmelzen jedoch bei 83 bis 84°. In den meisten Lösungsmitteln ist das β-Chlorid viel leichter löslich, wie die α-Verbindung. Es zeigt dieselbe Beständigkeit und giebt beim Erhitzen anscheinend unter Abspaltung von Schwefeldioxyd ein analoges Chlorid. Das Amid schmilzt bei 156 bis 157°, das Anilid bei 103 bis 105°. — β-Chlorcamphensulfosäure, $C_{10}H_{14}Cl.SO_3H$, in derselben Weise wie die α-Säure erhalten, unterscheidet sich von dieser durch leichtere Löslichkeit in Aether und Petroläther. Aus Aether und Benzol krystallisirt sie in Blättchen, aus Petroläther in Nadeln. Beide Arten von Krystallen schmelzen bei 78 bis 79°. Das Kalium-, Natrium- und Baryumsalz wurden in wohlausgebildeten Krystallen erhalten. Dampft man eine wässerige Lösung der Säure mit Salzsäure zur Trockne, so hinterbleibt eine in Wasser unlösliche Substanz, welche der Chlorcamphensulfosäure isomer, aber nicht sauer ist. Dieselbe scheint ein aus der Säure durch Umlagerung entstandenes Lacton zu sein. Dieses β-Chlorcamphensulfolacton wurde aus Methylalkohol in Nädelchen oder länglichen Tafeln erhalten, welche bei 183,5 bis 184,5° schmelzen. Von Baryumhydratlösung wird es gelöst unter Bildung eines schlecht krystallisirenden Baryumsalzes. *v. R.*

O. Aschan. Ueber Laurolen, einen Kohlenwasserstoff der Camphergruppe [1]). — Verfasser hat bei Wiederholung der Versuche von Fittig und Woringer [2]) gefunden, dafs man die Ausbeute an *Lauronolsäure* bei der Destillation von Camphansäure erheblich beim Arbeiten im Kohlendioxydstrom steigern kann. Führt man jedoch die Destillation sehr langsam aus, so sinkt die Ausbeute wieder, und man erhält aufserdem einen nach der Rectification bei 120° siedenden, indifferenten Körper von an

---

1) Ann. Chem. 290, 185—194. — 2) Daselbst 277, 1.

Terpentin und Campher erinnerndem Geruch. Es scheinen sich demnach folgende Reactionen vollzogen zu haben:



Dieser Körper scheint identisch zu sein mit dem von Wreden[1]) aus Camphansäure durch Erhitzen mit H_2O auf 180°, von Reyher[2]) aus Baryumcamphanat bei höherer Temperatur erhaltenen Kohlenwasserstoff C_8H_{14}. Von der im Destillat mit übergegangenen Lauronolsäure wird das *Laurolen* durch Destillation im Wasserdampfstrome getrennt, von dem Wasser abgehoben, mit Natrium bis zum Sieden erhitzt und schliefslich im Kohlendioxydstrome über Natrium destillirt. Siedep. 119°, spec. Gew. $d^{18,6}_{4^0} = 0{,}80187$, specifisches Drehungsvermögen der Polarisationsebene des Lichtes $[\alpha]_j = -23^0$. Oxydirt sich leicht an der Luft, reducirt schnell alkalische Permanganatlösung und addirt in einer stark gekühlten Lösung in CS_2 zwei Bromatome, die es unter Oxydationserscheinungen leicht wieder verliert. Das Vorhandensein zweier Aethylenbindungen wurde auch durch die Beobachtung des molekularen Brechungsvermögens, die $M = 36{,}70$ (berechnet $M = 36{,}43$) ergab, bewiesen. Durch Salpeterschwefelsäure tritt gänzliche Oxydation ein. Alkalische Kaliumferricyanidlösung verharzt einen Theil der Substanz, das meiste geht unverändert bei der Destillation über. Bei der Oxydation mit $KMnO_4$ konnte bestimmt Essigsäure und Oxalsäure nachgewiesen werden. Das Verhalten gegen Oxydationsmittel bestätigt die Annahme von Wreden nicht, der den Körper als Tetrahydro-m-oxyl angesehen wissen wollte, sondern er enthält nach dem Verfasser überhaupt keinen Sechsring, dagegen aller Wahrscheinlichkeit nach den *einen* Kohlenstoffring des Camphers, wie er in der Camphansäure vorhanden ist, noch intact. *Mr.*

A. Reychler. Ueber die Einwirkung von Trichloressigsäure auf Terpene[3]). — 1. Auf Carven (Dipenten). Beim Zusammenbringen von Carven (1 Mol.) mit überschüssiger Trichloressigsäure (2 Mol.) wird unter mäfsiger Temperaturerhöhung die Säure langsam aufgelöst. Wenn nach einigen Stunden ungefähr die Hälfte der Säure gebunden ist, wird mit Natriumcarbonat gewaschen und die halbfeste Masse mittelst Petroläther in ein

---

[1]) Ann. Chem. **163**, 330. — [2]) Inaug.-Dissert. Leipzig 1891, S. 51. — [3]) Ber. **29**, 695—697; Bull. soc. chim. [3] **15**, 455—476.

lösliches Oel und eine unlösliche krystallinische Substanz getrennt. Diese, in Alkohol, Aether, Ligroin in der Kälte wenig, in Chloroform leicht löslich, krystallisirt aus heifsem Alkohol in bei 104° schmelzenden, glänzenden Blättchen von der Zusammensetzung $C_{10}H_{16}\,2\,(CCl_3 . CO_2H)$. Ausbeute: aus 27 g Carven 21 g der neuen Verbindung; dieselbe ist optisch inactiv. Aus dem in Petroläther löslichen Oele wurde durch Verseifung und Dampfdestillation ein harziger Rückstand erhalten, aus welchem sich chlorfreie Krystalle in geringer Menge abscheiden. Dieselben schmolzen, aus Alkohol umkrystallisirt, bei 115 bis 117° und werden vom Verfasser für Terpinhydrat gehalten. 2. Auf Pinen. Die Reaction zwischen Trichloressigsäure und rectificirtem Terpentinöl ist so heftig, dafs nur kleine Mengen auf einmal und unter Abkühlung verarbeitet werden dürfen. Bei überschüssigem Pinen (100 g auf 50 g Säure) war die Säure schnell verbraucht. Das nicht in Reaction getretene Pinen wurde mit Wasserdampf abgetrieben, der Rückstand mit alkoholischem Kali verseift und das erhaltene Oel destillirt. Dasselbe ging von 180 bis 210° über. Die höher siedenden Portionen erstarrten krystallinisch, wurden nach dem Absaugen an der Pumpe aus Petroläther umkrystallisirt und zeigten dann Krystallform, Schmelzpunkt und Zusammensetzung des Borneols. Dasselbe war stärker linksdrehend als das verwendete Terpentinöl. Liefs man überschüssige Säure auf Pinen einwirken (66 g auf 27 g Pinen) und das Gemenge längere Zeit stehen, nahm dann in Petroläther auf und wusch mit Natriumcarbonat, so erhielt man aus der mit Chlorcalcium getrockneten Petrolätherlösung 7,6 g der auch aus dem Dipenten entstehenden Verbindung $C_{10}H_{16}\,2\,(CCl_3CO_2H)$. Aus dem Rückstand konnte durch Verseifen Borneol isolirt werden. Die Trichloressigsäure scheint demnach gleich der feuchten Salzsäure Pinen in Dipenten umlagern zu können. 3. Auf Camphen. Camphen wurde nach der folgenden neuen Methode dargestellt. In 65 g Phenol wurden 25 g Aetzkali heifs gelöst und das Phenolkalium durch Erhitzen auf 175° vom Wasser befreit. Dann wurden 35 g Pinenchlorhydrat hinzugegeben, die Masse etwa 25 Minuten auf Rückflufskühler auf 160 bis 170° erhitzt und dann so lange abdestillirt, bis die Temperatur der erhitzten Masse auf 190° gestiegen war. Das mit Kalilauge gewaschene Rohproduct lieferte 20,5 g chlorfreies Camphen vom richtigen Schmelz- und Siedepunkt. Die Ausbeute, welche von der Reinheit des verwandten Pinenchlorhydrats abhängt, übersteigt leicht 75 Proc. der theoretischen. Mit Trichloressigsäure verbindet sich das Camphen zu einem Ester

des Isoborneols, welch' letzteres durch Verseifung in guter Ausbeute gewonnen werden kann. *Kp.*

Adolf Baeyer. Ortsbestimmungen in der Terpenreihe. Ueber Carvon und Pinen. Theoretischer Theil[1]). — Auf Grund der von Wallach nachgewiesenen Thatsache, dafs im Terpineol die Hydroxylgruppe in der Isopropylgruppe an dem nach dem Baeyer'schen Schema mit 8 bezeichneten Kohlenstoffatom steht, hat G. Wagner[2]) für das Limonen, Carvon, Dihydrocarvon, Caron und Pinen neue Formeln abgeleitet. Den experimentellen Beweis für die Richtigkeit der für Terpineol, Terpin, Limonen, Carvon und Dihydrocarvon aufgestellten Formeln erbrachten dann Tiemann und Semmler. Die Pinenformel Wagner's stimmt dagegen mit den Ergebnissen ihrer Untersuchungen nicht überein. Verfasser ist bei der Oxydation des Pinens zu anderen Resultaten gelangt, wie die vorgenannten Forscher, und schliefst aus seinen Versuchen, dafs die Wagner'sche Formel richtig ist und ferner, dafs auch das Caron in seinem Verhalten am besten mit der von diesem Autor aufgestellten Formel übereinstimmt. Dagegen sind die früher vom Verfasser aufgestellten Formeln, mit Ausnahme der der Terpinolengruppe, alle falsch, ebenso die Behauptung, dafs die Activität des Limonens nicht mit der van't Hoff'schen Regel übereinstimme. Dagegen bleibt die Theorie der cis-trans-Isomerie für das Terpin und verwandte Substanzen bestehen. *Verhältnifs des Carons zum Pinen.* Das Pinen enthält neben einer Doppelbindung einen sprengbaren Ring; das Caron einen ähnlichen sprengbaren Ring, aber keine Doppelbindung. *Oeffnung und Schliefsung des Ringes in der Carongruppe.* Das Caron entsteht durch Bromwasserstoffabspaltung aus dem Hydrobromdihydrocarvon. Wenn das Brom in letzterem die Stellung 8 einnimmt, so ist es am wahrscheinlichsten, dafs dabei ein Trimethylenring gebildet wird, indem das Brom mit einem Wasserstoffatom in 3 austritt. *Sprengung des Trimethylenringes im Caron durch Aufnahme von Wasser.* Durch Addition von Bromwasserstoff an Caron wird Hydrobromdihydrocarvon zurückgebildet; in gleicher Weise wird durch Einwirkung von verdünnter Schwefelsäure Wasser aufgenommen unter Bildung eines Oxytetrahydrocarvons. Die Bisnitrosoverbindungen des Carons verhalten sich ebenso. So addirt die Caronbisnitrosylsäure unter Sprengung des Ringes 1 Mol. Wasser und es entsteht die Bisnitrosylsäure des Terpanolons. Letzteres entsteht bekanntlich aus Caron bei der Behand-

[1]) Ber. 29, 3—26. [2]) Ber. 27, 1652 und 2270.

lung mit verdünnter Schwefelsäure. Die vorstehende Bisnitrosylsäure giebt mit Bromwasserstoff eine in 8 gebromte Bisnitrosylsäure des Tetrahydrocarvons, und diese durch Behandlung mit alkoholischem Kali die ursprüngliche Bisnitrosylsäure des Carons zurück. Das Sprengungsproduct des Bisnitrosocarons mit Salzsäure, das Dichlortetrahydrocarvon mit den beiden Chloratomen in 1- und 8-Stellung liefert ebenfalls ein Caronderivat, indem durch Austausch des Chloratoms in 1 durch die Hydroxylgruppe vermittelst alkoholischen Kalis ein Oxycaron entsteht, welches seinerseits beim Schütteln mit verdünnter Schwefelsäure hydrolytisch gespalten wird. Den entstehenden, schön krystallisirenden Körper spricht Verfasser als das Keton des Terpins an. Das Oxycaron wird durch Salzsäure in das ursprüngliche Dichlorid zurückgeführt. *Oxydation des Carons und des Eucarvons mittelst Permanganat.* Verfasser hoffte hierdurch zu Säuren mit dem Trimethylenring zu gelangen, eine Erwartung, welche sich nicht bestätigte. Das Caron lieferte eine noch nicht weiter untersuchte Säure, das Eucarvon die asymmetrische Dimethylbernsteinsäure. *Eine auf die Bildung von Hydrochlorcarvoxim gegründete neue Untersuchungsmethode, welche gestattet, nachzuweisen, dafs Carvon, Limonen, Terpineol, Pinen, Nitrosopinen und Isocarvoxim einer natürlichen Familie angehören.* Die im Pinen enthaltene doppelte Bindung kann ohne Umlagerung durch Nitrosochlorid gesättigt werden. Der im Pinen vorhandene Ring ist schwerer sprengbar als der des Carons; die durch Lösung des Ringes entstehenden Producte sind aber bei beiden Körpern analog gebaut. Bei der Oxydation des Carons wird der Ring jedoch gesprengt, während er im Pinen erhalten bleibt (s. unten). Bei der Sprengung des Ringes im Pinen mit feuchter Salzsäure entsteht neben Dipentendihydrochlorid immer künstlicher Campher. Wenn dessen Bildung darauf zurückzuführen ist, dafs der doppelten Bindung des Pinens dabei eine wesentliche Rolle zufällt, so sollte nur ein Limonenderivat entstehen, wenn die doppelte Bindung vorher abgesättigt wird. Eine solche gesättigte Verbindung ist das Pinennitrosochlorid. Dieses sollte sich demnach, wenn bei der Bildung des Dipentendihydrochlorids keine Umlagerung eintritt, gegen Salzsäure genau so verhalten, wie das Limonennitrosochlorid. Letztere Verbindung, welche Verfasser als ein Bisnitrosochlorid [1]) auffafst, liefert nun beim Stehenlassen mit alkoholischer Salzsäure nur Hydrochlorcarvoxim. In der gleichen Weise liefern die Bisnitroso-

[1]) Ber. 28, 648.

chloride von allen Verbindungen, welche die Doppelbildung 1.2 enthalten und mit Chlorwasserstoff in Dipentendihydrochlorid übergehen (s. unten), Hydrochlorcarvoxim, und thatsächlich auch das Pinennitrosochlorid. Verfasser folgert hieraus, dafs das Pinen, falls die Möglichkeit, einen Körper der Camphergruppe zu bilden, ausgeschlossen ist, durch Sprengung des Ringes glatt in ein Derivat des Limonens übergeführt wird. Das von Kremers[1]) beschriebene Menthennitrosochlorid wurde durch Vermischen von Nitrosochlorid mit Menthen gewonnen. Dasselbe ist leicht zersetzlich und giebt Chlorwasserstoff ab unter Bildung des Nitrosomenthens, eines ungesättigten Oxims. Beim Arbeiten nach den von Kremers angegebenen Bedingungen entstand dagegen ein neues, sehr beständiges Nitrosochlorid, welches sich durch Behandlung mit ätherischer Salzsäure in das Nitrosomenthen umwandelte. Verfasser hält seine Verbindung für eine Bisnitrosoverbindung und wird in Zukunft die beständigen Nitrosochloride als Bisnitrosochloride, die unbeständigen dagegen als Isonitrosochloride bezeichnen. Auch in der Limonengruppe sind die Bisnitrosochloride beständig, während die Isonitrosochloride selbst bei Gegenwart von überschüssigem Chlorwasserstoff Salzsäure abspalten. Besonders deutlich zeigt sich dies bei dem Bisnitrosochlorid des Hydrochlordipentens, welches sich in einer ätherischen Lösung von Salzsäure nach drei Tagen in inactives Hydrochlorcarvoxim umgewandelt hat. *Beziehungen zwischen Pinen und Caron.* Da das Pinen und das Caron bei der Sprengung der in ihnen enthaltenen Ringe Verbindungen von analoger Natur liefern, so müssen einfache Beziehungen zwischen ihnen stattfinden. Das Pinen enthält daher entweder einen Trimethylenring, wie das Caron, oder einen Tetramethylenring, was nach den bei der Oxydation des Pinens gemachten Erfahrungen wahrscheinlicher ist. *Oxydation des Pinens mit Kaliumpermanganat.* Tiemann und Semmler[2]) hatten hierbei eine ölige Säure, $C_{10}H_{16}O_3$, Pinonsäure, erhalten, welche mit Brom und Alkali kein Bromoform gab. Bei möglichst genauer Wiederholung dieser Versuche gewann Verfasser eine Säure, $C_{10}H_{16}O_3$, α-Pinonsäure, welche leicht krystallisirt und mit Brom und Alkali Bromoform und eine zweibasische Säure, $C_9H_{14}O_4$, Pinsäure, giebt. Diese Resultate scheinen Verfasser nicht im Einklang mit der Pinenformel von Tiemann zu stehen. *Experimenteller Theil.* Die *Wasseraufnahme des Carons* erfolgt beim Stehenlassen mit verdünnter Schwefelsäure und einer zur vollständigen Lösung des

[1]) Amer. Chem. J. 16, 395. — [2]) Ber. 28, 1344.

Oels unzureichenden Menge Alkohol. Das nach fünftägigem Stehen durch Aether ausgezogene und durch Wasserdampf von einer flüchtigen Verunreinigung befreite Keton ist ein dickes, wasserlösliches Oel, welches durch seine Ueberführung in das Glycol von Henrich[1]) vermittelst Natrium und Alkohol als ein Oxytetrahydrocarvon erkannt wurde. Dasselbe ist identisch mit dem Wasseradditionsproduct des Dihydrocarvons. *Die Wasseraufnahme der Caronbisnitrosylsäure* wurde durch Behandlung einer alkoholischen Lösung der Säure mit Wasserdampf bewirkt. Die neu entstandene und im wässerigen Rückstand befindliche Bisnitrosylsäure des 8-Oxytetrahydrocarvons, $C_{10}H_{18}N_2O_4$, wurde durch Kochsalz-Zusatz ausgeschieden. Dieselbe krystallisirt aus verdünntem Methylalkohol in rhombischen oder sechsseitigen Tafeln, welche bei 184° unter Aufschäumen schmelzen. Sie ist in kaltem Wasser ziemlich schwer, in heifsem leicht löslich und bildet leicht übersättigte Lösungen, aus welchen sie durch Kochsalz ausgefällt wird. Ebenso ist sie in Alkohol, Alkalien und Soda leicht, in Aether und Bicarbonat unlöslich. Durch Behandlung der Säure mit Eisessig-Bromwasserstoff, Fällen der Lösung mit Eiswasser und Umkrystallisiren des erhaltenen Krystallbreies aus Aether wird die Bisnitrosylsäure des 8-Bromtetrahydrocarvons, $C_{10}H_{17}BrN_2O_3$, erhalten, welche aus verdünntem Alkohol ebenfalls in rhombischen oder sechsseitigen Täfelchen krystallisirt und bei 130° unter Zersetzung schmilzt. Durch vorsichtige Behandlung ihrer ätherischen Lösung mit alkoholischem Kali, Zusatz von Wasser nach beendeter Reaction und Fällen der alkalischen Flüssigkeit mit Schwefelsäure wird sie in die bei 93° schmelzende Caronbisnitrosylsäure zurückverwandelt. *Oxycaron und Ketoterpin.* Die alkoholische Lösung des Dichlortetrahydrocarvons oder des Dibromids, welches nach Wallach durch Bromirung des Hydrobromdihydrocarvons gewonnen wird, wird mit Wasser bis zur Trübung und dann mit wässeriger Natronlauge versetzt, dies so lange wiederholt, bis durch Wasser keine erhebliche Trübung mehr eintritt, die Flüssigkeit mit Aether ausgeschüttelt und das so gewonnene halogenfreie Oel im Vacuum destillirt. Dasselbe siedet unter 20 mm Druck bei 125 bis 135° und ist Oxycaron, da es 2 Mol. Bromwasserstoff unter Rückbildung des ursprünglichen Dibromids aufnimmt. Durch Natronlauge entsteht eine in Tafeln krystallisirende Natriumverbindung, welche sich auch schon beim Zusammenreiben des Dibromids mit concentrirter wässeriger Natronlauge bildet und

---

[1]) Ber. 28, 1589.

durch Wasser wieder zersetzt wird. Beim Schütteln mit Schwefelsäure löst sich das Oxycaron unter Erwärmung auf, und die Lösung giebt an Aether das prachtvoll krystallisirende Ketoterpin ab, welches eine ähnliche Natriumverbindung liefert, wie das Oxycaron. Zur *Oxydation des Eucarvons mit Permanganat* wurden auf 50 g Eucarvon, welches mit Wasser durch ein Rührwerk emulsionirt und mit Eis gekühlt wurde, 200 g Permanganat in 4 proc. Lösung verbraucht. Das unter Einleiten von Kohlensäure eingedampfte Filtrat wurde mit Aether ausgeschüttelt, welcher nur minimale Mengen eines dicken Oels aufnahm, dann fractionirt, mit Schwefelsäure angesäuert und mit Aether erschöpft. Es wurden so nach dem Verjagen der Essigsäure drei Fractionen erhalten, von welchen zwei erstarrten, die dritte flüssig blieb. Die umkrystallisirten Krystalle erwiesen sich als asymmetrische Dimethylbernsteinsäure durch den Schmelzp. 136 bis 139°, den Schmelzp. des Anhydrids 29° und dessen Siedep. 215 bis 225°, sowie durch das Kalk- und Silbersalz. *Eine neue Untersuchungsmethode vermittelst Bildung von Hydrochlor- und Hydrobromcarvoxim.* I. Actives Hydrochlorcarvoxim wurde zunächst nach bekannter Methode [1]) durch Einleiten von Salzsäuregas in die Lösung von d-Carvoxim in Eisessig erhalten. Es krystallisirt in sechsseitigen Tafeln, welche bei 135 bis 136° schmelzen und sich bei 171° zersetzen. Dann wurde es durch viertägiges Stehenlassen von α- und β-Limonennitrosochlorid mit 40 proc. alkoholischer Salzsäure dargestellt. Hydrochlorcarvoxim wird durch Aetherbromwasserstoff nicht verändert. II. Inactives Hydrochlorcarvoxim vom Schmelzp. 124 bis 126° entstand aus inactivem Carvoxim nach der oben angeführten Methode, sowie durch Vermischen der activen Verbindungen. Die gleiche Verbindung wurde durch Einwirkung von Aetherchlorwasserstoff aus Hydrochlordipentennitrosochlorid, Terpineolnitrosochlorid, Pinennitrosochlorid und aus Nitrosopinen beim Stehen mit Alkoholchlorwasserstoff erhalten. III. Actives Hydrobromcarvoxim. Durch Einwirkung von Bromwasserstoff auf Bisnitrosochloride wird das Chlor der Nitrosochloridgruppe abgespalten. Actives Hydrobromcarvoxim, dünne, sechsseitige, bei 133 bis 134° unter Zersetzung schmelzende Blättchen, wurde aus d-Carvoxim auf die übliche Weise, sowie aus d-α-Limonennitrosochlorid durch zweitägiges Stehen mit Aetherbromwasserstoff dargestellt. IV. Inactives Hydrobromcarvoxim, aus Holzgeist dicke, bei 127 bis 128° unter Zer-

[1]) Ann. Chem. **270**, 178.

setzung schmelzende Tafeln, enstand aus Carvoxim, sowie aus Pinen- und Terpineolnitrosochlorid durch dreitägiges Stehen mit Aetherbromwasserstoff. Eucarvon liefert dagegen kein Hydrochlorcarvoxim. *Eigenschaften des reinen Pinens.* Reines, durch Abspaltung von Nitrosochlorid aus Pinennitrosochlorid dargestelltes Pinen liefert gleich dem Rohpinen durch Einwirkung von bei 0° gesättigter wässeriger Salzsäure ein Gemenge von Dipentendihydrochlorid und künstlichem Campher. *Oxydation des Pinens mit Permanganat.* Die bei 155 bis 160° siedende Fraction gewöhnlichen Terpentinöls wurde oxydirt. 100 g Pinen wurden mit 660 ccm Wasser durch ein Rührwerk gut durch einander gemischt und unter Eiskühlung 233 g Permanganat in 2 Liter Wasser eingetropft. Das unter Einleiten von Kohlensäure eingedampfte und durch Ausschütteln mit Aether von neutralen Oxydationsproducten befreite Filtrat wurde angesäuert und nach dem Sättigen mit Ammoniumsulfat mit Aether erschöpft. Der ätherische Auszug wurde in Soda aufgenommen, wobei ein schwer lösliches Natriumsalz ausfiel (s. unten), abermals durch Schütteln mit Aether von neutralen Producten gereinigt, angesäuert und mit Aether ausgeschüttelt. Aus der Rohsäure, 150 g aus 300 g Pinen, wurden sofort, sowie nach ihrer Fractionirung, beträchtliche Mengen von Krystallen, im ganzen 30 bis 40 g, und aus dem dann noch verbleibenden flüssigen Theil durch Ueberführung in das Oxim noch eine weitere Menge der krystallisirten Säure gewonnen. Diese, die α-Pinonsäure, ist das Hauptproduct der Oxydation, der flüssige Antheil enthält wahrscheinlich die Pinonsäure von Tiemann und Semmler. Die α-Pinonsäure hat die gleiche Zusammensetzung, $C_{10}H_{16}O_3$, und den gleichen Siedepunkt — 193 bis 195° unter 22 mm Druck — wie die Pinonsäure. Sie krystallisirt jedoch und zwar aus Wasser in Tafeln oder Blättchen, welche bei 103 bis 105° schmelzen, in Wasser und Aether schwierig, in Chloroform leicht löslich sind und durch Aethylnitrit aus der ursprünglich flüssigen Säure ausgefällt werden können. Das Oxim der α-Pinonsäure, aus der Lösung der Säure in Eisessig mit salzsaurem Hydroxylamin und Kaliumacetat nach 24 stündigem Stehen in grofsen Krystallen erhalten, bildet aus Holzgeist durchsichtige, dicke Tafeln oder Prismen, welche bei 150° schmelzen. Das in üblicher Weise dargestellte Phenylhydrazon krystallisirt in farblosen, glänzenden Blättchen, welche unter 100° schmelzen und sich schon nach kurzem Aufbewahren zersetzen. — Aus dem schwer löslichen, oben erwähnten Natriumsalz wird durch Ansäuern und Schütteln mit Aether eine neue isomere, krystallisirende Säure,

$C_{10}H_{16}O_3$, die Nopinsäure, gewonnen, welche wahrscheinlich, da sie bei der Oxydation von reinem Pinen nicht entsteht, von einer Verunreinigung herstammt. Sie schmilzt bei 125° und ist in Wasser schwer löslich; sie ist keine Ketonsäure und ist charakterisirt durch ihr schwer lösliches Natriumsalz. Die Pinsäure entsteht aus der α-Pinonsäure durch Vermischen der Lösungen von 15 g Aetznatron und 20 g Brom in 250 g Wasser einerseits und 5 g α-Pinonsäure in Natronlauge andererseits. Die nach einstündigem Stehen erhaltene, von ausgeschiedenem Bromoform getrennte und zur Zerstörung des überschüssigen unterbromigsauren Natriums mit Bisulfit und Schwefelsäure behandelte Flüssigkeit wurde mit Ammoniumsulfat gesättigt und mit Aether 10 Mal ausgeschüttelt. Nach dem Verdunsten des Aethers hinterblieb die entstandene Säure in Form eines vollständig krystallisirenden Oels. Die Ausbeute ist quantitativ. Die Säure krystallisirt aus Wasser beim langsamen Verdunsten in langen Prismen vom Schmelzp. 101 bis 102,5°, welche in kaltem Wasser ziemlich schwer löslich sind und von Permanganat erst bei Wasserbadtemperatur langsam angegriffen werden. Die Säure ist zweibasisch, hat die Zusammensetzung $C_9H_{14}O_4$, ist inactiv, wird von wässeriger Bromwasserstoffsäure nicht angegriffen und giebt mit Blei-, Silber-, Zink- und Kupfersalzen Niederschläge. Bei der *Oxydation des reinen Pinens* aus Pinennitrosochlorid wurde wie oben verfahren und unter den Reactionsproducten neben in minimaler Menge entstandenen neutralen Substanzen ebenfalls hauptsächlich die krystallisirende α-Pinonsäure aufgefunden, welche durch Umwandlung in ihr Oxim und in Pinsäure identificirt wurde. *Kp.*

Adolf Baeyer[1]). Ortsbestimmungen in der Terpenreihe. Eugen Oehler. Menthon und Tetrahydrocarvon. — Verf. berichtet über eine vergleichende Untersuchung der beiden Verbindungen in Bezug auf ihr Verhalten gegen salpetrige Säure. I. Ueber das Menthon. Aus dem Menthon entsteht durch Einwirkung von salpetriger Säure die 2,6-Dimethyl-3-oximidooctansäure, welche identisch ist mit der Menthoximsäure von Mehrländer[2]) und, aus Alkohol umkrystallisirt, bei 103° schmilzt. Durch 10 Minuten langes Kochen mit der fünffachen Menge verdünnter Schwefelsäure wird die Säure in die Ketonsäure, die 2,6-Dimethyloctan-3-onsäure gespalten, identisch mit der Oxymenthylsäure von Arth[3]). Diese bildet ein bei 186 bis 187° unter 20 mm Druck siedendes Oel, dessen Semicarbazon in bei

[1]) Ber. 29, 27—37. — [2]) Ber. 27, 1914. — [3]) JB. f. 1886, S. 1668.

152° schmelzenden Prismen krystallisirt und beim Kochen mit Natronlauge die Ketonsäure regenerirt. Der Aethylester, durch Einleiten von Chlorwasserstoff in die alkoholische Lösung erhalten, siedet unter 25 mm Druck bei 153 bis 155°, nach Arth unter 15 mm Druck bei 145°. Der Ester condensirt sich durch Einwirkung von Natrium gleich dem Adipinsäureester[1]) unter Austritt eines Moleküls Alkohol zu einem Ketopentamethylenderivat, dem Methyl-isobutyryl-ketopentamethylen oder 1-Methyl-4-Isobutoylcyclopentan-3-on, $C_{10}H_{16}O_2$. Dazu werden 4 g Natriumschnitzel mit 32 g des Ketonsäureesters übergossen, nach eingetretener Erwärmung und Wasserstoffentwickelung 22 g Xylol hinzugefügt, im Oelbade auf 120 bis 130° erwärmt, die erhaltene braune Masse mit Wasser versetzt, einige Male mit Aether ausgeschüttelt und die alkalische Flüssigkeit mit Schwefelsäure angesäuert. Das ausgeschiedene ölige Diketon wurde mit Kupferacetat in die Kupferverbindung übergeführt und diese aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt. Ausbeute 20 g. Die Kupferverbindung $C_{20}H_{30}O_4Cu$ bildet seideglänzende, hellgrüne Nadeln, welche beim Erhitzen zum Theil unzersetzt sublimiren. Das Salz krystallisirt aus Ligroin in glänzenden Nadeln, ist leicht löslich in Chloroform, Aether und Benzol, löslich in warmem Alkohol und daraus durch Wasser fällbar. Das durch Zersetzen des Kupfersalzes mit verdünnter Schwefelsäure dargestellte Diketon, $C_{10}H_{16}O_2$, ist ein farbloses, leicht bewegliches, unter 25 mm Druck bei 115 bis 116° siedendes Oel von süfslichem Geruch, leichter als Wasser, darin unlöslich und an der Luft sich allmählich gelb färbend. Mit Bisulfit giebt es eine krystallisirte Verbindung, mit Ammoniak zerfliefsliche Nadeln, mit Eisenchlorid, wie ein 1-3-Diketon, in alkoholischer Lösung eine rothe Färbung und ist in Natronlauge löslich. Das Dioxim, $C_{10}H_{18}N_2O_2$, schmilzt bei 144°, krystallisirt aus verdünntem Alkohol in dünnen, zu Büscheln vereinigten Nädelchen, ist in Alkalien und Säuren löslich und spaltet beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure Hydroxylamin ab. Beim Kochen des Diketons (4 g) mit Kalilauge (8 g Kali in 58 g Wasser) wurde die ursprüngliche Ketonsäure (3,3 g) zurück erhalten. Die letztere (47 g) wurde durch Erwärmen mit Natriumschnitzeln (80 g) und Alkohol (600 g) zur entsprechenden Alkoholsäure, $C_{10}H_{20}O_3$, der 2-6-Dimethyloctan-3-olsäure, reducirt, welche der mit Wasser versetzten Reactionsflüssigkeit nach dem Verjagen des Alkohols und Ansäuern mit Schwefelsäure durch Ausschütteln

[1]) Ber. 27, 102.

mit Aether entzogen wurde. Die Säure bildet einen hellgelben Syrup, welcher beim Destilliren im Vacuum Wasser abspaltet. Die unter 25 mm Druck bei 155 bis 165° übergehende Hauptfraction ist unlöslich in Soda, löslich in Natronlauge und stellt wahrscheinlich das zugehörige Lacton — ein ε-Lacton — dar. Das Silbersalz der Säure krystallisirt aus 50 proc. Alkohol in prächtigen, glänzenden Blättchen. Bei der Oxydation mit Permanganat auf dem Wasserbade lieferte die Säure die β-Methyladipinsäure, $C_7H_{12}O_4$, die bekanntlich[1]) auch bei der Oxydation des Menthons entsteht. II. Ueber das Tetrahydrocarvon. Die Spaltung des Tetrahydrocarvons mittelst Amylnitrit und Salzsäure verläuft zwar gerade so, wie beim Menthon; jedoch ist das Reactionsproduct, die Oximidosäure, schlecht isolirbar und wird daher zweckmäſsig sofort weiter auf Ketonsäure verarbeitet. Diese, $C_{10}H_{18}O_3$, 5-Isopropylheptan-2-onsäure, wird gewonnen, indem man 50 g Tetrahydrocarvon mit 40 g Amylnitrit vermischt und bei stetem Rühren und unter Eiskühlung im Laufe eines Tages 30 g concentrirter Salzsäure zutropfen läſst. Die zuerst braun, dann grün, schlieſslich blau gefärbte Flüssigkeit scheidet unter schwacher Gasentwickelung allmählich 2 g Bisnitrosotetrahydrocarvon in Krystallen ab. Die am folgenden Tage durch Ausschütteln mit Natronlauge, Ansäuern, Ausschütteln mit Aether isolirte rohe Oximidosäure (24 g) wurde durch zweistündiges Kochen mit 12 Theilen verdünnter Schwefelsäure in die Ketonsäure übergeführt, diese zur Reinigung in das bei 152 bis 153° schmelzende Semicarbazon umgewandelt, dasselbe aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt und daraus durch zwei- bis dreistündiges Kochen mit der 15 fachen Menge 21 proc. Kalilauge die Ketonsäure regenerirt (14 g). Die Isopropylheptanonsäure bildet farblose, zugespitzte Krystalle vom Schmelzp. 40° und dem Siedep. 192° unter 20 mm Druck. Die hieraus dargestellte Oximidosäure, $C_{10}H_{19}NO_3$, ist identisch mit der aus dem Tetrahydrocarvon direct entstehenden, krystallisirt in rundlich ausgebildeten Krystallen, schmilzt bei 75 bis 78° und wird durch Säuren leicht gespalten. Das Phenylhydrazon, $C_{16}H_{24}N_2O_3$, bildet gelbliche Nadeln, welche bei 102° schmelzen und sich beim Aufbewahren zersetzen. Der durch Einleiten von Chlorwasserstoff in die alkoholische Lösung der Säure bereitete Aethylester ist ein bei 143 bis 146° unter 12 mm Druck siedendes, farbloses Oel von süſslichem Geruch, welcher sich durch Einwirkung von Natrium, wie

[1]) Ber. 27, 1818.

der aus dem Menthon erhaltene Ketonsäureester unter Alkoholaustritt und Bildung eines Ketopentamethylenderivats condensirt. Zur Darstellung dieses 1-3-Diketons, $C_{10}H_{16}O_2$, des 1-Acetyl-4-isopropylcyclopentan-2-ons oder Acetylisopropylketopentamethylens, wurde wie bei der Darstellung des entsprechenden Diketons aus dem Menthon verfahren und 13 g Ester mit 1,6 g Natriumschnitzeln und 8 g Xylol digerirt. Das Kupfersalz, $C_{20}H_{30}O_4Cu$, (10 g) krystallisirt in hellgrünen, verfilzten Nädelchen. Das mit verdünnter Schwefelsäure hieraus abgeschiedene Diketon ist ein farbloses, unter 25 mm Druck bei 130 bis 132° siedendes, leicht bewegliches Oel von süfslichem Geruch und siedet also 15° niedriger, als das isomere Diketon aus dem Menthon. Mit Wasser ist das Keton nicht mischbar, löslich in Natronlauge und organischen Lösungsmitteln, giebt in alkoholischer Lösung mit Eisenchlorid eine Rothfärbung, mit Bisulfit eine in Nadeln krystallisirende Verbindung und ein Dioxim, welches aus verdünntem Alkohol in glänzenden, linsenförmigen, bisweilen zu regelmäfsigen Sternen vereinigten, bei 165° schmelzenden Krystallen anschiefst. Durch einstündiges Kochen mit verdünnter Kalilauge wird das Diketon wie sein Isomeres in die ursprüngliche Ketonsäure zurückgeführt. Zur Erzielung einer möglichst guten Ausbeute verfährt man bei der Darstellung des Bisnitrosotetrahydrocarvons folgendermafsen: 50 g Tetrahydrocarvon werden mit 33 g Aethylnitrit gemischt und dazu innerhalb sechs Stunden 4 g Acetylchlorid unter Eiskühlung und Umrühren zugetropft, am folgenden Tage nochmals 21 g Aethylnitrit zugefügt und 3 g Acetylchlorid zugetropft. Nach weiterem 12stündigen Stehen werden die allmählich entstandenen Krystalle abfiltrirt; aus den syrupförmigen Mutterlaugen konnte sehr viel der oben beschriebenen Ketonsäure gewonnen werden. Das Bisnitrosotetrahydrocarvon, $C_{20}H_{34}N_2O_4$, bildet farblose, rhombische Täfelchen und dicke Prismen von starkem Glanz, welche bei 119° unter Aufschäumen schmelzen, in Chloroform leicht löslich sind, aus dieser Lösung durch Methylalkohol gefällt werden, von Aether nur schwierig aufgenommen werden und daraus beim Verdunsten in zolllangen Nadeln krystallisiren. Beim Schütteln[1]) mit frisch bereitetem Aether-Chlorwasserstoff (25 g) unter Eiskühlung geht die Bisnitrosoverbindung (5 g) nach $^1/_2$ Stunde in Lösung und wird wie das Bisnitrosomenthon gespalten in ein gechlortes Keton

[1]) In einer gläsernen Kugelmühle, welche aus einem mit Glaskugeln beschickten und in geeigneter Stellung von einer Turbine gedrehten Erlenmeyer-Kolben bestand.

(siehe unten) und in Tetrahydrocarvonbisnitrosylsäure. Zu ihrer Isolirung wird die Reactionsflüssigkeit nach einstündigem Stehen mit Eis versetzt, die ätherische Lösung abgehoben, mit Natronlauge durchgeschüttelt, der alkalische Auszug angesäuert und durch Schütteln mit Aether die Säure ausgezogen, welche nach Entfernung einer beigemengten stärkeren Säure mittelst Bicarbonat krystallisirt (1,3 g) und durch Ausspritzen der alkoholischen Lösung gereinigt wird. Die Bisnitrosylsäure krystallisirt in anscheinend rechtwinkligen Blättchen, welche bei 82° unter Zersetzung schmelzen; sie ist leicht löslich in organischen Lösungsmitteln und in Alkalien und Soda, unlöslich in Bicarbonat; das Kupfersalz ist eine hellgrüne, krystallinische Fällung. Die, wie soeben erwähnt, mit Bicarbonat ausgezogene Säure ist die oben beschriebene Oximidosäure vom Schmelzp. 75 bis 78°, welche demnach als Nebenproduct auch bei der Spaltung der Bisnitrosoverbindung auftritt und damit den Beweis liefert, dafs die Bisnitrosogruppe die Stellung 1 einnimmt. Bei der Darstellung der Bisnitrosylsäure bleibt im Aether ein gechlortes Keton zurück, welches seiner Entstehung nach das Chloratom ebenfalls in 1 enthalten mufs. Zur Abspaltung von Chlorwasserstoff wurde das ölige Keton mit Eisessig und Natriumacetat $^1/_2$ Stunde und dann ebenso lange zur Zersetzung von Acetaten mit Natronlauge gekocht. Das so entstandene, neue Terpenon, $C_{10}H_{16}O$, mit Wasserdampf übergetrieben, getrocknet und fractionirt (8 g aus 15 g Bisnitrosoverbindung), siedet bei 233 bis 235° corr., riecht kümmelähnlich, ist gegen Permanganat unbeständig und bildet ein anormales, bei 222 bis 223° schmelzendes Semicarbazon, $C_{11}H_{21}N_3O_2$, welches demnach 1 Mol. Wasser enthält. Das neue Keton ist weder mit dem Carvotanaceton, noch mit dem Carvenon von Wallach identisch und demnach ein neues Keton, $C_{10}H_{16}O$, der Terpenreihe. Die, wie oben beschrieben, aus dem Tetrahydrocarvon vermittelst der Amylnitritmethode dargestellte Isopropylheptanonsäure entsteht in besserer Ausbeute, wenn man das Keton (10 g) mit Permanganat in 4 proc. Lösung bei 40 bis 45° oxydirt. Die Operation nimmt zwei Tage in Anspruch. Die Menge des erhaltenen Semicarbazons betrug 4,5 g, also das $1^1/_2$ fache der früheren Ausbeute. Bei kräftiger Oxydation des Tetrahydrocarvons mit Permanganat — 10 g Keton in 50 Theilen Sodalösung wurden zum Sieden erhitzt und 105 g Permanganat in 5 proc. Lösung in zwei Stunden zugetropft — entsteht Isopropylbernsteinsäure, welche, in üblicher Weise isolirt und durch das Kalksalz gereinigt, 5 g wog, in zu kugeligen Aggregaten ver-

einigten Prismen krystallisirte, bei 114 bis 115° schmolz und mit der Säure Kachler's[1]) vollkommen übereinstimmte. Die Isopropylbernsteinsäure entsteht auch aus der Isopropylheptanonsäure auf dem gleichen Wege, jedoch durch noch andere Säuren, vielleicht Isopropylglutarsäure oder Isopropyladipinsäure, verunreinigt. *Kp.*

Adolf Baeyer. Ortsbestimmungen in der Terpenreihe. Ueber α-Pinonsäure[2]). — Die Bildung der α-Pinonsäure erfolgt ungemein glatt, wenn man entweder eine Permanganatlösung von 30° oder noch besser eine angesäuerte Permanganatlösung bei gewöhnlicher Temperatur mit Pinen bis zur Entfärbung der ersteren durchschüttelt. Die fractionirte Destillation ist dann unnöthig, und die Säure krystallisirt sofort. Durch Erhitzen mit 50proc. Schwefelsäure (10 Thle.) während $^1/_2$ Stunde auf dem Wasserbade wird die α-Pinonsäure in das isomere Ketolacton, $C_{10}H_{16}O_3$, umgelagert, welches Wallach durch Oxydation des Terpineols erhalten hat, und welchem Tiemann und Semmler[3]) die Formel des Methylketons einer homologen Terpenylsäure zugeschrieben haben. Dasselbe wird aus der mit Wasser verdünnten und mit Thierkohle entfärbten Reactionsflüssigkeit durch Ammoniumsulfat als dicker Krystallbrei ausgefällt, in Chloroform aufgenommen und aus Wasser umkrystallisirt. Man erhält so grofse Prismen oder Tafeln vom Schmelzp. 63 bis 65°. Die unter Sprengung des Ringes erfolgende Umlagerung der α-Pinonsäure in das isomere Lacton wird unter Annahme eines Tetramethylenringes im Pinen formulirt. Die α-Pinonsäure ist gegen Permanganat selbst in saurer Lösung beständig, wird jedoch durch siedende verdünnte Salpetersäure (10 Thle. concentrirter Säure und 10 Thle. Wasser) sehr leicht oxydirt. Die Säure wird in Portionen von $^1/_3$ g eingetragen, worauf ein starkes Aufschäumen stattfindet, nach beendetem Eintragen bis zum Aufhören der Gasentwickelung erhitzt, die Salpetersäure durch Abdampfen verjagt, und der erhaltene Syrup durch Zusatz von 50proc. Schwefelsäure zum Erstarren gebracht. Die auf Thon getrocknete, nochmals mit Schwefelsäure angerührte, wieder auf Thon getrocknete, mehrere Male aus wenig heifsem Wasser umkrystallisirte Krystallmasse giebt an Aether Pinsäure ab. Zurück bleibt wenig Terebin- und Oxalsäure. Da das Verhalten der Pinsäure gegen Oxydationsmittel verbietet, ihre Constitution durch Aboxydation zu ermitteln, so wurde sie zunächst in die Oxypinsäure verwandelt. Dazu wurde

[1]) Ann. Chem. 169, 168. — [2]) Ber. 29, 326—329. — [3]) Ber. 28, 1778.

die Säure im Rohr mit 2 Mol. Fünffachchlorphosphor und der nöthigen Menge Brom vier Stunden auf 100° erhitzt, das Chlorid mit Ameisensäure in die Säure verwandelt und die entstandene Monobrompinsäure entweder durch Silberacetat in Eisessiglösung und Verseifen des gebildeten Acetats mit Kali oder direct durch Kochen mit Barytwasser in die Oxypinsäure, $C_9H_{14}O_5$, übergeführt. Dieselbe krystallisirt aus Wasser in Prismen, schmilzt bei 193 bis 194° und ist in warmem Wasser leicht, in kaltem schwer löslich. Die Säure fällt essigsaures Kupfer nicht. *Kp.*

Adolf Baeyer. Ortsbestimmungen in der Terpenreihe. Derselbe und Bertram Prentice[1]). Beiträge zur Geschichte des Pulegons. Bisnitrosopulegon[2]). — Ein Gemisch von 50 g Pulegon, 50 g Ligroin und 25 g Amylnitrit, mit 10 Tropfen Salzsäure versetzt und mit Eiswasser gut gekühlt, scheidet fast sofort Bisnitrosopulegon, $C_{20}H_{30}N_2O_4$, als farblose, feine Nadeln ab, welche nach 10 Minuten abfiltrirt, mit Ligroin gewaschen, auf porösem Thon getrocknet, danach mit Chloroform angerieben, auf dem Filter mit Aether gewaschen und im Vacuum getrocknet werden. Das Filtrat wird durch eine Kältemischung gut gekühlt und zu öfterer Wiederholung der Operation benutzt. Ausbeute 6 g aus 50 g Pulegon. Das Bisnitrosopulegon ist unlöslich in Wasser, Ligroin und Aether, etwas löslich in Alkohol und Chloroform. Durch Ammoniak wird es in Isonitrosopulegon, $C_{10}H_{15}NO_2$, verwandelt. Dazu werden 5 g der Verbindung mit Aether übergossen, 5 bis 10 Tropfen Ammoniak hinzugefügt und bis zur vollständigen Lösung stehen gelassen, danach die ätherische Flüssigkeit mit verdünnter Schwefelsäure durchgeschüttelt und durch Verdunsten das Isonitrosopulegon als eine etwas schmierige Krystallmasse erhalten. Das durch Lösen in sehr verdünnter Natronlauge und fractionirtes Ausfällen mit Kohlensäure gereinigte Isonitrosopulegon krystallisirt aus heifsem Wasser oder verdünntem Alkohol in strohfarbenen, kurzen Nadeln, welche sich bei 122 bis 127° zersetzen, in Aether, Alkohol und Benzol leicht, in Ligroin und kaltem Wasser schwer löslich sind, von Alkalien mit gelber Farbe aufgenommen und aus dieser Lösung durch Kohlensäure wieder gefällt werden. Bei der Behandlung des Isonitrosopulegons in alkoholischer Lösung mit Hydroxylaminchlorhydrat und Bicarbonat entsteht ein Dioxim, welches noch 1 Mol. Wasser aufgenommen hat und daher nach $C_{10}H_{18}N_2O_3$ zusammengesetzt ist. Dasselbe krystallisirt nach dem Verjagen des Alkohols auf

[1]) Ber. 29, 1078—1084. — [2]) Ber. 28, 652.

dem Wasserbad aus, ist in Natronlauge löslich und wird daraus durch Kohlensäure in langen, prismatischen Nadeln gefällt. In Lösungsmitteln ist es schwer löslich, am leichtesten noch in Eisessig. Wird Bisnitrosopulegon mit dem siebenfachen Gewicht bei 0° mit trockenem Chlorwasserstoffgas gesättigten Aethers übergossen, so löst es sich in kurzer Zeit auf. Die Flüssigkeit wird auf Eis gegossen, mit Aether versetzt und mit Sodalösung ausgeschüttelt. Aus dieser wird durch Salzsäure Pulegonbisnitrosylsäure, $C_{10}H_{16}N_2O_3$, in glänzenden Blättchen gefällt. Aus kochendem Ligroin krystallisirt die Säure in feinen, farblosen Nadeln, welche bei 115 bis 116° schmelzen, in Alkohol, Aether, Chloroform und Benzol leicht und in Wasser und Ligroin nur in der Wärme löslich sind. In Soda gelöst und mit unterchlorigsaurem Natron versetzt, giebt die Säure einen aus Nadeln bestehenden Niederschlag, welcher sich wie Bisnitrosopulegon verhält. Die ätherische Flüssigkeit, welche vermittelst Sodalösung von der Bisnitrosylsäure befreit worden war, hinterläſst beim Verdunsten ein krystallinisch erstarrendes Oel, welches aus Alkohol in langen Nadeln krystallisirt. Diese schmelzen bei 124 bis 125°, sind in allen Lösungsmitteln mit Ausnahme von Wasser leicht löslich und stellen wahrscheinlich ein in Stellung 2 chlorirtes Pulegon oder ein Chlorhydrat dieser Verbindung dar. Die Mutterlauge, welche man bei der Darstellung des Bisnitrosopulegons erhält, enthält die Diisonitrosoverbindung des Methylcyklohexanons, jenes von Wallach[1]) bei der Hydrolyse des Pulegons gewonnenen Spaltungsproductes. Zur Isolirung der Diisonitrosoverbindung, $C_7H_{10}N_2O_3$, wird folgendermaſsen verfahren: die hellgrün gefärbte Mutterlauge wird im Kältegemisch sehr gut abgekühlt und dazu abwechselnd kleinere Portionen Amylnitrit — im ganzen 25 g — und 10 Tropfen Salzsäure hinzugesetzt. Es scheiden sich dann körnige Krystalle ab, welche abfiltrirt und mit Ligroin gewaschen werden. Ausbeute 15 g aus 50 g Pulegon. Der Körper ist in heiſsem Wasser löslich und scheidet sich daraus beim Erkalten in warzigen Massen ab. Am zweckmäſsigsten löst man in Eisessig, verdunstet den Eisessig über Kalk und wäscht die Krystallmasse mit Ligroin, dann mit Aether. Die Substanz bräunt sich bei 170° und zersetzt sich bei 190°; ihre alkoholische Lösung wird durch Eisenchlorid dunkelroth gefärbt. Durch fünf Minuten langes Kochen mit Essigsäureanhydrid entsteht ein Diacetat, $C_{11}H_{14}N_2O_5$. Dieses wird durch Verjagen des Essigsäureanhydrids,

---

[1]) Ann. Chem. 289, 338; dieser JB. S. 1526.

Aufnehmen der auf Thon getrockneten krystallinischen Masse in Chloroform und Ausfällen mit Ligroin in strohfarbenen Nadeln erhalten, welche bei 125 bis 130° schmelzen und leicht in Alkohol und Chloroform, schwieriger in Aether, in Ligroin nicht löslich sind. Dafs die oben beschriebene Substanz eine Diisonitrosoverbindung ist, geht auch daraus hervor, dafs sie beim Stehen ihrer alkoholischen Lösung mit Hydroxylaminchlorhydrat und Bicarbonat ein Trioxim liefert. Dieses ist in Natronlauge leicht, in Ammoniak schwerer löslich und wird durch Kohlensäure wieder gefällt. Aus heifsem Wasser krystallisirt es beim Abkühlen in langen, farblosen Nadeln, welche in Alkohol, Aether, Benzol, Chloroform löslich, in Ligroin unlöslich sind, bei schnellem Erhitzen bei 128 bis 129° schmelzen und die Zusammensetzung $C_7H_9N_3O_2$ des Anhydrids des erwarteten Trioxims besitzen. Dementsprechend liefert die Substanz durch Kochen mit Essigsäureanhydrid ein Monoacetat. Der nach dem Verjagen des Essigsäureanhydrids verbliebene krystallinische Rückstand krystallisirt aus Alkohol in feinen, farblosen Nadeln der Zusammensetzung $C_9H_{11}N_3O_3$, welche in den üblichen Lösungsmitteln mit Ausnahme von Ligroin leicht löslich sind und bei 139 bis 140° schmelzen. *Kp.*

Adolf Baeyer. Ortsbestimmungen in der Terpenreihe. 1. Abschnitt: Ueber α-Pinonsäure [1]. — Das erste Oxydationsproduct der Pinonsäure ist nach den früheren Versuchen des Verfassers die Pinsäure. Diese selbst setzt der weiteren Oxydation hartnäckigen Widerstand entgegen und wird daher erst in die Brom-, dann in die Oxypinsäure verwandelt, welche nunmehr durch Oxydation weiter abgebaut werden kann. Zur Darstellung der Monobrompinsäure werden 30 g bei 110° getrocknete und fein gepulverte Pinsäure in dem Volhard'schen Bromirungsapparat mit 34,5 g Phosphortribromid zusammengebracht, die Masse in der Kälte stehen gelassen, bis sie dünnflüssig geworden ist, allmählich 50 g Brom zugetropft und auf dem Wasserbade bis zum völligen Verschwinden des Broms erhitzt. Das erhaltene Bromid wurde in siedendes Wasser eingetragen, die Lösung filtrirt und mit Aether ausgeschüttelt. Dieser hinterliefs die gebromte Säure als krystallinisch erstarrendes Oel, dessen Reinigung schwierig war. Die Säure wurde daher gleich in die Oxysäure umgewandelt. Dazu wurde sie mit einer Lösung von der drei Molekülen entsprechenden Menge Aetzbaryt in dem fünffachen Gewicht Wasser drei Stunden gekocht, aus dem Filtrat Baryum

[1] Ber. 29, 1907—1922.

durch Schwefelsäure und Bromwasserstoff durch kohlensaures Silber entfernt und die filtrirte Flüssigkeit von gelöstem Silber durch Schwefelwasserstoff befreit. Die nach dem Eindampfen bis zur Syrupdicke auskrystallisirte Oxypinsäure, $C_9H_{14}O_5$, wurde abgesaugt und aus Wasser umkrystallisirt. Ausbeute: 36 Proc. der angewandten Pinsäure. Die Oxypinsäure schmilzt bei 193 bis 194°, ist in kaltem Wasser und Aether schwer, in Alkohol leicht löslich und krystallisirt beim Abkühlen der heifsen, wässerigen Lösung in dicken, rhombischen Tafeln. Kupferacetat ruft nur in der Wärme eine Färbung hervor, welche beim Abkühlen wieder verschwindet. Beim Kochen ihrer wässerigen Lösung mit Bleisuperoxyd giebt die Oxypinsäure neben Kohlensäure den Aldehyd der Norpinsäure. 31 g Oxypinsäure werden in der zehnfachen Menge Wasser gelöst, 20 g Eisessig zur Verhinderung der Bildung von Bleisalzen hinzugefügt, und dann unter Erwärmen auf dem Wasserbade im Verlauf von einer halben Stunde 74 g Bleisuperoxyd in kleinen Portionen zugesetzt. Nach dem Aufhören der Gasentwickelung wird aus der abgesaugten Flüssigkeit das Blei mit Schwefelsäure ausgefällt und dieselbe nach Sättigung mit Ammoniumsulfat mit Aether extrahirt, welcher ein dickes, in Wasser leicht lösliches, sehr leicht veränderliches Oel hinterläfst. Dasselbe wurde daher sofort in üblicher Weise in sein Semicarbazon umgewandelt. Dasselbe krystallisirt aus heifsem Wasser in concentrisch gruppirten Tafeln, welche bei 188 bis 189° unter Gasentwickelung schmelzen und die Zusammensetzung $C_9H_{15}N_3O_3$ besitzen. Die Aldehydsäure hat demnach die Formel $C_8H_{12}O_3$; dafs sie eine Aldehyd- und keine Ketonsäure ist, geht daraus hervor, dafs sie ammoniakalische Silberlösung unter Spiegelbildung reducirt und durch Chromsäuregemisch und Kaliumpermanganat schon in der Kälte zu der entsprechenden zweibasischen Säure oxydirt wird. Diese ist die *Norpinsäure*, $C_8H_{12}O_4$, zu deren Darstellung die ursprünglich erhaltene, vom Blei befreite Lösung der Aldehydsäure tropfenweise mit einem Ueberschufs von vierprocentigem Permanganat bis zur bleibenden Färbung versetzt wird. Das Filtrat vom Manganschlamm wird unter Zusatz von Salzsäure zur Trockne verdampft und der Trockenrückstand mit Aether extrahirt. Die Norpinsäure schmilzt bei 173 bis 175°, sublimirt schon wenig über 100° in Nadeln, destillirt in kleinen Mengen unzersetzt, löst sich leicht in heifsem, schwer in kaltem Wasser, nicht ganz leicht in Aether und Chloroform, dagegen leicht in Essigäther. Mit Kupferacetat entsteht in der Kälte ein kleisterartiger, blaugrüner Niederschlag, welcher beim Kochen pulverig wird, während die

α-Pinonsäure beim Erwärmen mit Kupferacetat blaugrüne Nadeln eines Kupfersalzes liefert. Das Silbersalz ist ein amorpher, weifser Niederschlag, das Filtrat von diesem giebt beim Eindampfen einen weifsen, am Glas haftenden Ueberzug, welcher aus kurzen, concentrisch gruppirten Nadeln besteht. Die Säure giebt kein Anhydrid, gegen Oxydationsmittel ist sie beständig, dagegen liefert sie eine gebromte Säure, welche weiter untersucht wird. 2. Abschnitt: Pinoylameisensäure. In der Mutterlauge der α-Pinonsäure findet sich noch eine neue Säure, welche, von der Pinonsäure durch Umwandlung der Gruppe $CO.CH_3$ in $CO.COOH$ sich ableitend, eine zweibasische Ketonsäure ist. Da sie den Rest der Pinsäure enthält, wird sie *Pinoylameisensäure* genannt und besitzt die Zusammensetzung $C_{10}H_{14}O_5$. Zu ihrer Gewinnung wurden 150 g bei 154 bis 157° siedendes Terpentinöl mit einer 30° warmen Lösung von 350 g Permanganat in acht Liter Wasser unter Umschütteln oxydirt. Die abgesaugte Lösung wurde mit verdünnter Schwefelsäure nahezu neutralisirt und auf $^1/_{10}$ des Volums eingedampft, dann mit Schwefelsäure angesäuert und mit Aether ausgeschüttelt. Der Auszug wurde dann mit wenig Wasser und Natriumbicarbonat behandelt, vom abgeschiedenen nopinsauren Natrium abfiltrirt und das Filtrat zunächst zur Entfernung von neutralen Producten mit Aether ausgeschüttelt. Nach dem Ansäuern werden dann die Säuren durch abermaliges Extrahiren mit Aether gewonnen. Die durch Verdunsten erhaltene Rohsäure (50 Proc. des Pinens) enthält neben der α-Pinonsäure stärkere Säuren, unter diesen die Pinoylameisensäure; sie wird daher mit wenig Wasser und nur soviel Kaliumcarbonat versetzt, dafs nur die stärkeren Säuren neutralisirt werden, was daran zu erkennen ist, dafs eine durch Ausschütteln mit Aether erhaltene Probe beim Abdunsten gut krystallisirt (Pinonsäure). Die mit Kaliumcarbonat theilweise gesättigte Lösung erstarrt zu einem Brei von Pinonsäurekrystallen, welche abfiltrirt und entsprechend weiter gereinigt werden. Zur Darstellung der Pinoylameisensäure wird die abfiltrirte Kalisalzlösung angesäuert und mit Aether ausgeschüttelt, der ätherische Auszug verdunstet und der Rückstand mit Kaliumbisulfitlösung so lange angerührt, bis die Masse nicht mehr fester wird. Die Bisulfitverbindung wird mehrmals mit Aether und Chloroform verrieben, und mit einer heifsen Lösung von Aetzbaryt zersetzt. Die erhaltene wässerige, vom überschüssigen Baryt durch Kohlensäure befreite und eingedampfte Lösung wird mit Salzsäure angesäuert und mit Aether extrahirt. Der Rückstand, welcher nach dem Verdunsten des Aethers hinterbleibt, wird auf Zusatz von

wenig Wasser nur zum Theil fest. Die erhaltenen Krystalle werden zur Reinigung aus Wasser und schliefslich aus Aether umkrystallisirt, die syrupöse Mutterlauge auf Homoterpenoylameisensäure (s. u.) verarbeitet. Die Pinoylameisensäure ist in heifsem Wasser fast unbeschränkt löslich; aus der erkalteten Lösung krystallisiren erst nach längerem Stehen dünne Blättchen aus; sie ist leicht in Aether und Essigäther, schwer in Chloroform löslich; der Schmelzpunkt liegt unscharf zwischen 78 bis 80°. In Bezug auf Salzbildung verhält sich die Säure auffallender Weise wie eine Lactonsäure. Das Monosilbersalz, $C_{10}H_{13}AgO_5$, fällt direct mit Silbernitrat aus der Lösung der Säure in schönen, dem Silberacetat ähnlichen, glänzenden, lichtbeständigen Blättern. Das Disilbersalz entsteht durch Fällung der Lösung des neutralen Ammonium- oder Calciumsalzes, welche durch Kochen der Säure mit Ammoniak oder Kalkmilch bereitet werden, und ist ein pulvriger, wenig lichtbeständiger Niederschlag von der Zusammensetzung $C_{10}H_{12}Ag_2O_5$ oder $C_{10}H_{12}Ag_2O_5 + H_2O$. Die Kaliumbisulfitverbindung scheidet sich in concentrisch gruppirten Nadeln ab; die Natriumverbindung bildet weifse Blättchen, welche jedoch verhältnifsmäfsig in Wasser ziemlich löslich sind. Das Oxim ist leicht löslich und daher nicht weiter untersucht. Das Phenylhydrazon wird durch Ausspritzen seiner methylalkoholischen Lösung als hellgelbes Pulver erhalten, welches aus concentrisch gruppirten flachen Prismen besteht, bei 192,5° unter Zersetzung schmilzt und nach $C_{16}H_{20}N_2O_4$ zusammengesetzt ist. Bei der Titrirung verhält sich das Phenylhydrazon wie eine zweibasische Säure, woraus Verfasser schliefst, dafs die Ketongruppe die Ursache des lactonartigen Verhaltens der freien Säure ist. Durch Oxydation entsteht aus der Pinoylameisensäure, wie aus der Pinonsäure, die Pinsäure. 2 g der Säure werden dazu in 20 ccm Wasser und 2,3 g Eisessig gelöst und mit 4,5 g Bleisuperoxyd in kleinen Portionen versetzt, wobei jedes Mal Aufschäumen eintritt. Nach einer halben Stunde wird filtrirt, das Blei aus dem Filtrat mit Schwefelwasserstoff ausgefällt und die Pinsäure durch Eindampfen erhalten. Zu ihrer scharfen Identificirung wurde die Säure in Oxypinsäure übergeführt. Andere Oxydationsmittel, mit Ausnahme von rauchender Salpetersäure, geben wahrscheinlich auch Pinsäure. Durch rauchende Salpetersäure dagegen entstehen Oxalsäure und Terpenylsäure (s. u.). Wie die Pinonsäure sich in das Ketolacton von Wallach, $C_{10}H_{16}O_3$, umlagert, welches von Tiemann als Methoäthylheptanonolid und vom Verfasser jetzt als Homoterpenylsäuremethylketon bezeichnet

wird, so lagert sich die Pinoylameisensäure schon durch kurzes Aufkochen mit sehr verdünnter Schwefelsäure in die entsprechende isomere Lactonsäure, in die Homoterpenoylameisensäure, $C_{10}H_{14}O_5$, um. Zur Darstellung dieser ausgezeichnet krystallisirenden Säure werden die letzten Mutterlaugen von der Pinoylameisensäure verwandt und dazu mit 10 Theilen einer 10procentigen Schwefelsäure eine halbe Stunde gekocht. Ammoniumsulfat scheidet dann den gröfsten Theil des Umlagerungsproductes in Blättern ab, der Rest wird der Mutterlauge durch Ausschütteln mit Chloroform entzogen. Die Homoterpenoylameisensäure schmilzt bei 126 bis 129°, ist leicht in heifsem, schwerer in kaltem Wasser löslich und krystallisirt daraus in Prismen, aus heifsem Chloroform in Blättern; in Aether ist die Säure sehr schwer löslich. Beim Titriren verhält sie sich wie eine einbasische Lactonsäure; sie bildet weder ein unlösliches Silber- noch Kupfersalz; das Phenylhydrazon krystallisirt nicht. Mit überschüssigem Hydroxylamin entsteht ein in haarfeinen Nadeln krystallisirendes Hydroxylaminsalz der Oximidosäure, $C_{10}H_{15}NO_5 . NH_2 . OH$, welches, in Methylalkohol gelöst und mit Aether gefällt, bei etwa 170° unter Zersetzung schmilzt, leicht in Wasser, schwer in Alkohol und nicht löslich in Aether ist. Die Homoterpenoylameisensäure wird von rauchender Salpetersäure und von Bleisuperoxyd zu Homoterpenylsäure und Kohlensäure oxydirt. Bei der Einwirkung von Salpetersäure entsteht aber auch Oxalsäure, und daher eignet sich zur Darstellung der Homoterpenylsäure am besten Bleisuperoxyd. 5 g der Homoterpenoylameisensäure werden in 200 ccm Wasser und 25 ccm 25procentiger Schwefelsäure gelöst und auf dem Wasserbade im Ganzen 25 g Bleisuperoxyd in kleinen Portionen eingetragen, wobei jedes Mal starke Kohlensäureentwickelung stattfindet. Die abgesaugte und mit Ammoniumsulfat gesättigte Lösung giebt an Aether die Homoterpenylsäure ab, welche aus Wasser umkrystallisirt wird. Die der Pinsäure isomere Homoterpenylsäure, $C_9H_{14}O_4$, ist in heifsem Wasser leicht, in kaltem ziemlich schwer löslich und krystallisirt daraus in grofsen, glänzenden Prismen, welche, bei 110° getrocknet, bei 98 bis 101° schmelzen. Nach dem Umkrystallisiren aus Aether schmilzt die bei 110° getrocknete Säure bei 100 bis 102,5°; in Chloroform ist sie leicht löslich. Beim Titriren verhält sie sich wie eine Lactonsäure, die Salze zeigen jedoch keine bemerkenswerthen Eigenschaften. — Durch rauchende Salpetersäure wird die Pinoylameisensäure *nicht*, wie durch Bleisuperoxyd, zu Pinsäure und Kohlensäure, sondern, wie erwähnt, zu Oxalsäure und Terpenyl-

säure oxydirt. Dazu werden 5 g fein gepulverte Pinoylameisensäure unter Eiskühlung in kleinen Portionen in 50 g rauchende Salpetersäure eingetragen, die Temperatur nach zweistündigem Stehen allmählich auf 70° gesteigert, wobei bei 60° rothe Dämpfe auftreten, und dann in Wasser gegossen. Nach Verdampfen der Lösung hinterbleibt ein erstarrender Syrup, welcher aus Oxalsäure, Terpenylsäure und wenig Terebinsäure besteht. Die Oxalsäure wird mittelst Kalkmilch entfernt, die beiden anderen Säuren der mit Salzsäure angesäuerten Lösung durch Aether wieder entzogen und nach den Angaben von Tiemann durch Behandeln mit Chloroform getrennt. *Kp.*

Adolf Baeyer. Ortsbestimmungen in der Terpenreihe. Victor Villiger. Ueber die Nopinsäure [1]). — Die als Nebenproduct bei der Oxydation von französischem Terpentinöl entstehende, der Pinonsäure isomere Nopinsäure, $C_{10}H_{16}O_3$ [2]), ist schwer löslich in Wasser und krystallisirt daraus in langen Nadeln vom Schmelzp. 126 bis 128°. In Alkohol, Aether und Essigäther ist sie leicht löslich, schwer in Ligroin; sie ist ausgezeichnet durch die Schönheit ihrer Salze, von welchen die Alkalisalze schwer löslich sind. Das Natriumsalz, $C_{10}H_{15}O_3Na$, glänzende, rechteckige Blätter aus heifsem Wasser, wird durch Natronlauge aus seiner wässerigen Lösung ausgefällt; das Kaliumsalz wird gleichfalls aus seiner Lösung durch Kalilauge gefällt, bildet aus heifser Kalilauge Blätter vom Aussehen des Natriumsalzes und ist in Wasser etwas löslicher als dieses. Das Ammoniumsalz bildet flach prismatische Krystalle. Baryum- und Calciumsalz sind löslicher als die vorhergehenden und bilden lange, haarfeine Prismen. Das Silbersalz, $C_{10}H_{15}O_3Ag$, fällt aus der Lösung des Natriumsalzes in langen, ziemlich lichtbeständigen Nadeln, welche in heifsem Wasser etwas löslich sind. Das Kupfersalz, in der Kälte eine amorphe Fällung, wandelt sich beim Kochen in blauweifse, mikroskopische Nädelchen um. Zinksulfat und Manganchlorür geben erst in der Hitze Fällungen, welche aus Nadeln bezw. flachen Prismen bestehen. Cadmium- und Bleisalz fallen in der Kälte als krystallinische Niederschläge, von welchen der erste aus flachen Nadeln besteht. Nach ihren Reactionen ist die Nopinsäure eine α-Oxysäure, deren Hydroxylgruppe wahrscheinlich an einem tertiär gebundenen Kohlenstoffatom steht. Bei der Einwirkung von Bromwasserstoff wird die Hydroxylgruppe durch Brom ersetzt. 1 g Nopinsäure wird in wenig Eisessig gelöst und zu der Lösung bei 0° gesättigte Eis-

---

[1]) Ber. 29, 1923—1929. — [2]) Daselbst, S. 25.

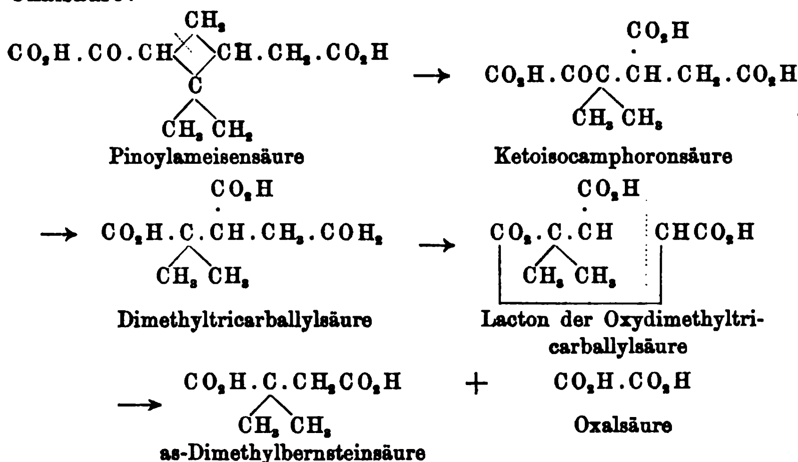
essigbromwasserstoffsäure im Ueberschufs gefügt. Die nach kurzer Zeit ausgeschiedenen Krystalle werden mitsammt der Lösung auf Eis gegeben, abfiltrirt, in Chloroform gelöst und mit Petroläther gefällt. Die entstandene Säure hat die Zusammensetzung $C_{10}H_{15}O_2Br$, schmilzt bei 175° unter Gasentwickelung, krystallisirt in rhombischen oder sechsseitigen, atlasglänzenden Blättern und ist schwer löslich in Aether, leichter in Chloroform, unlöslich in Ligroin. Während die Nopinsäure gegen Permanganat beständig ist, wird die Lösung der gebromten Säure in Soda schon in der Kälte hierdurch oxydirt. Die Säure ist also ungesättigt, und es ist nach Ansicht des Verfassers bei ihrer Entstehung nicht nur die Hydroxylgruppe der Nopinsäure durch Brom, sondern auch der Tetramethylenring derselben aufgesprengt worden. Die Säure wird daher als eine Bromtetrahydrocuminsäure aufgefafst. Das Brom ist in ihr nur sehr locker gebunden, da es beim Kochen mit Silbernitrat und durch alkoholisches Kali schon in der Kälte herausgenommen wird. Die durch alkoholisches Kali unter Bromwasserstoffabspaltung entstehende Säure ist wahrscheinlich mit Dihydrocuminsäure identisch. Diese wird aus Nopinsäure durch Erwärmen mit verdünnter Schwefelsäure erhalten, indem einerseits der Tetramethylenring gesprengt, andererseits Wasser abgespalten wird. 2 g Nopinsäure werden mit 80 ccm Wasser und 80 ccm 25 proc. Schwefelsäure drei Stunden auf dem Wasserbade erhitzt. Hierbei entsteht zuerst eine klare Lösung, welche sich bald durch Ausscheidung eines leicht erstarrenden Oeles trübt, allmählich aber wieder klar wird. Nach beendeter Einwirkung wird die neue Säure durch Abkühlen in Krystallen erhalten. Dieselbe ist nach $C_{10}H_{14}O_2$ zusammengesetzt, bildet aus verdünntem Alkohol gitterartig verwachsene, prismatische Krystalle, schmilzt bei 130 bis 133°, sublimirt schon wenig oberhalb 100°, siedet unter 14 mm unzersetzt bei 176° und ist leicht löslich in Aether, Essigäther, Chloroform, Alkohol, Ligroin, schwer löslich in Wasser. Das in Wasser leicht lösliche Natriumsalz wird durch Natronlauge kleisterartig gefällt, das Silbersalz, $C_{10}H_{13}O_2Ag$, bildet kleine, in Wasser sehr schwer lösliche Nädelchen, das Kupfersalz ist ein hellblauer, krystallinischer Niederschlag. Die Säure wird, in Soda gelöst, schon in der Kälte von Permanganat fast völlig zerstört, indem aus der Reactionsflüssigkeit nur eine geringe Menge einer Säure isolirt werden konnte, welche wahrscheinlich Cuminsäure ist. Dies Verhalten stimmt nach dem Verfasser insofern mit der Annahme, dafs die Säure $C_{10}H_{14}O_2$ eine Dihydrocuminsäure sei, überein, als auch die Dihydroterephtalsäuren durch Permanganat gröfstentheils

zerstört werden, aber auch eine geringe Menge von Terephtalsäure liefern. Durch Ferricyankalium in alkalischer Lösung wird die Säure quantitativ in Cuminsäure umgewandelt. Dazu wird die Säure in viel 10 proc. Natronlauge gelöst, Ferricyankalium (6 Mol.) zugegeben, eine Stunde gekocht, die Lösung mit Schwefelsäure angesäuert und mit Aether ausgeschüttelt. Der Verdunstungsrückstand des Aethers wird zur Entfernung von etwaigen ungesättigten Verbindungen in Sodalösung mit kalter Permanganatlösung bis zur Beständigkeit der rothen Farbe behandelt, dann Natriumbisulfit und Schwefelsäure zugegeben, mit Aether extrahirt und die nach dem Abdestilliren des Aethers hinterbliebene Säure aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt. Die Säure zeigte alle Eigenschaften der Cuminsäure, schmolz bei 116 bis 118° und wurde durch Kaliumpermanganat zu p-Oxyisoproylbenzoësäure und Terephtalsäure oxydirt. — Durch Bleisuperoxyd (8 g) wird Nopinsäure (2 g) unter stürmischer Kohlensäureentwickelung zu dem Keton $C_9H_{14}O$, Nopinon, oxydirt, welches durch Einleiten eines Dampfstromes der wässerigen Reactionsflüssigkeit sofort entzogen und durch Ausschütteln des Destillats mit Aether isolirt wird. Es ist ein erfrischend riechendes, gegen Permanganat beständiges Oel, bildet ein öliges Oxim und ein Semicarbazon, welches nach $C_{10}H_{17}N_3O$ zusammengesetzt ist, aus Methylalkohol in haarfeinen, gebogenen Nadeln krystallisirt und bei 188,5° schmilzt. Durch Kochen mit verdünnter Schwefelsäure entsteht ein ungesättigtes, nicht weiter untersuchtes Keton. Durch Oxydation mit rauchender Salpetersäure, indem man das Keton tropfenweise zu dem zehnfachen Gewicht der mit Eis gekühlten Säure giebt, entsteht Homoterpenylsäure, $C_9H_{14}O_4$. Die Reaction wird durch allmähliche Steigerung der Temperatur bis auf 70° zu Ende geführt, die Salpetersäure verjagt, etwas entstandene Oxalsäure durch Kalkmilch entfernt, und die Homoterpenylsäure durch Ansäuern der eingedampften Mutterlauge und Ausschütteln mit Aether gewonnen. Sie krystallisirte in langen, glänzenden Prismen und schmolz bei 100 bis 103°. *Kp.*

Adolf Baeyer. Ortsbestimmungen in der Terpenreihe. Ueber Pinen[1]. — In einer theoretischen Betrachtung kommt Verfasser zu dem Schlufs, dafs die von ihm und anderen Forschern dargestellten Abkömmlinge des Pinens sich am einfachsten von der G. Wagner'schen Pinenformel ableiten lassen. Diese Formel enthält einen dimethylirten Tetramethylenring, vom Verfasser „Picean"

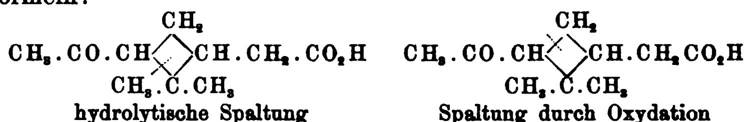
[1] Ber. 29, 2775—2796.

genannt. Durch hydrolytische Sprengung dieses Ringes entsteht Terpineol und Terpin. Aus dem Terpineol aber erhält man durch Oxydation dasselbe Methylketon der Homoterpenylsäure, welches Verfasser umgekehrt durch Oxydation des Pinens und darauf folgende Hydrolyse dargestellt hat und ist daher die Annahme gerechtfertigt, dafs in dem Oxydationsproduct des Pinens, der α-Pinonsäure, derselbe Piceanring wie im Pinen vorhanden ist. Aus dem Abbau des Methylketons der Homoterpenylsäure zu Terpenylsäure und Terebinsäure[1]), sowie der Homoterpenylameisensäure zu Homoterpenylsäure, Terpenylsäure und Terebinsäure, ferner der α-Pinonsäure und Pinoylameisensäure zu Pinsäure und Norpinsäure ergiebt sich das Vorhandensein desselben Piceanringes auch in der Pinoylameisensäure und Norpinsäure. — Oxydationssprengung des Piceanringes. Verfasser erklärt die von Tiemann und Semmler ausgeführte Oxydation von Pinonsäure zu Isoketocamphersäure und Isocamphoronsäure unter Zugrundelegung seiner Pinonsäureformel, zeigt dann, dafs Pinoylameisensäure zu Ketoisocamphoronsäure oxydirt und diese durch Bleisuperoxyd in die von Tiemann und Semmler durch Oxydation der Pinonsäure mit Permanganat erhaltene Dimethyltricarballylsäure übergeführt wird. Durch Einwirkung von Brom nach Volhard's Methode wurde aus letzterer eine Lactonsäure erhalten, welche einer α-Oxydimethyltricarballylsäure entspricht und aus dieser durch Schmelzen mit Kali asymmetrische Dimethylbernsteinsäure und Oxalsäure:



[1]) Ann. Chem. 277, 118; Ber. 29, 935, 2621.

Durch Erhitzen der Dimethyltricarballylsäure mit Wasser auf 230°, wobei dieselbe unverändert blieb, wurde noch festgestellt, dafs kein Derivat der Malonsäure vorliegt. Verfasser glaubt, dafs die Wagner'sche Pinenformel gestatte, die Formeln der Derivate des Pinens abzuleiten, ohne zu der Annahme einer Umlagerung seine Zuflucht nehmen zu müssen und bemerkt dann den Einwendungen Tiemann's gegenüber noch Folgendes „über die Beständigkeit des Tetramethylenringes“: Der Tetramethylenring ist im Pinen, in der Pinensäure und Pinoylameisensäure von gleicher Unbeständigkeit, während die Pinsäure, welche keine Carboxylgruppe enthält, sehr beständig ist. Tiemann schreibt dieses einer Umlagerung des Ringes zu, während Verfasser die Beständigkeit des Tetramethylenringes in der Pinsäure und Norpinsäure dem Einflufs der Carboxylgruppe zuschreibt. Die Spaltung der Pinonsäure durch Hydrolyse und Oxydation zeigen folgende Formeln:



hydrolytische Spaltung — Spaltung durch Oxydation

Verfasser hält die von Tiemann[1]) gegen seine Isocamphoronsäure-Formel gemachten Einwände für nicht beweisend, da die Einwirkung heifser concentrirter Schwefelsäure eine zu gewaltsame Reaction sei, und legt dann in einer Discussion über die Formel der Norpinsäure die Gründe dar, weshalb nur die von ihm aufgestellte Formel[2]) brauchbar sei. — *Experimenteller Theil:* Pinonsäure. Aus inactivem und activem Pinen entsteht inactive α-Pinonsäure, ebenso ist das Oxim inactiv. Dagegen wurden aus den Mutterlaugen der Pinonsäure noch zwei optisch active Oxime isolirt und durch Methylalkohol getrennt. β-Pinonsäureoxim, in Methylalkohol leichter löslich und daraus in rechteckigen Tafeln vom Schmelzp. 128° erhalten, ist rechtsdrehend, in Aether und Wasser schwer, in anderen Lösungsmitteln leicht löslich und offenbar identisch mit dem von Tiemann und Semmler erhaltenen. γ-Pinonsäureoxim, in Methylalkohol und allen anderen Lösungsmitteln schwerer löslich, ist gleich stark linksdrehend. Der Schmelzpunkt liegt bei 190 bis 191°. — Verfasser bemerkt, dafs aus dem sauren Theile der Oxydationsproducte des Pinens von ihm isolirt wurden: α-Pinonsäure, β- und γ-Pinonsäureoxim, Pinoylameisensäure und Norpinsäure, ferner aus den Mutterlaugen

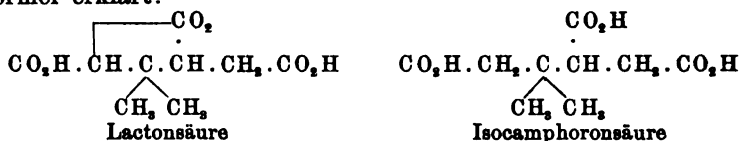
---

[1]) Ber. 29, 2612. — [2]) Daselbst, S. 1908.

der Pinoylameisensäure die Norpinoylameisensäure, während Wagner's Pinononsäure nicht aufgefunden wurde. Unter den neutralen Oxydationsproducten wurde noch ein lactonartiger Körper von der Formel $C_{10}H_{14}O_3$ in langen, bei 66 bis 68° schmelzenden Nadeln, das Pinarin, entdeckt. — Versuche zum Abbau der Norpinsäure zeigten, dafs der Abbau derselben nach dem bei der Pinsäure befolgten Verfahren möglich ist. Weitere Versuche wurden aufgegeben, als sich zeigte, dafs die Pinoylameisensäure leicht durch Chlornatron abgebaut werden kann. — Abbau der Homoterpenylsäure [1]). Dieselbe wurde durch Behandeln mit concentrirter Salpetersäure in Terpenylsäure (neben wenig Terebinsäure) übergeführt und dadurch bewiesen, dafs dieselbe wirklich ein Homologes der Terpenylsäure ist. — Reduction der Pinoylameisensäure mit Natriumamalgam ergab Oxyhomopinsäure, $C_{10}H_{16}O_5$. Dieselbe ist in Wasser und Aether leicht löslich und krystallisirt aus ersterem in rhombischen, bei 130 bis 133° schmelzenden Blättchen. Das Silbersalz ist in Wasser leicht löslich, das Kupfersalz scheidet sich beim Kochen der wässerigen Lösung als blaues Pulver ab, welches sich in der Kälte wieder löst. Mit Bleisuperoxyd giebt die Säure eine Aldehydsäure; Versuche, durch Einwirkung von Jodwasserstoff zu einer symmetrischen Homopinsäure zu gelangen, waren resultatlos. — α-Ketoisocamphoronsäure (Dimethyltricarballoylameisensäure). Pinoylameisensäure wurde zu 5 bis 10 g in der 20fachen Menge Natronlauge vom spec. Gew. 1,23 gelöst und hierzu eine Lösung von Chlornatron (erhalten durch Sättigen einer 10proc. Natronlauge mit Chlor), die 5 At. wirksamem Sauerstoff entsprach, gegossen. Die erhaltene Säure ist dreibasisch, giebt ein syrupförmiges Anhydrid, aus welchem beim Kochen mit Wasser die Säure regenerirt wird. Aus Wasser krystallisirt sie in bei 186 bis 187° schmelzenden Tafeln, ist schwer löslich in kaltem Wasser und Essigäther, fast unlöslich in Aether und Chloroform. Das Verhalten gegen Bleisuperoxyd, wodurch unter Entwickelung von Kohlensäure Dimethyltricarballylsäure [2]) gebildet wird, zeigt, dafs eine α-Ketonsäure vorliegt. Aus der von Blei und Essigsäure befreiten Reactionsmasse erhält man durch Destillation im Vacuum die Anhydrodimethyltricarballylsäure vom Schmelzp. 145 bis 146°, welche durch Kochen mit Wasser übergeht in Dimethyltricarballylsäure. Schmelzp. 156 bis 157°. Tiemann fand 144°, dagegen zeigt die Säure sonst alle von Tiemann und Semmler angebenen Eigenschaften. — Lacton der α-Oxyisocamphoronsäure,

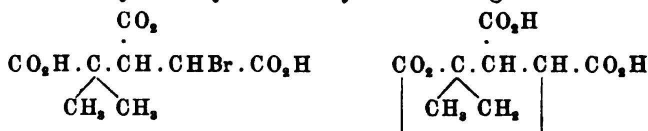
[1]) Ber. 29, 1916. — [2]) Ber. 28, 1344.

$C_9H_{12}O_6 + H_2O$, durch Reduction der Ketoisocamphoronsäure mit Natriumamalgam erhalten, krystallisirt aus Wasser in grofsen, bei 160° schmelzenden Prismen; die wasserfreie Verbindung schmilzt bei 186°. Die Lactonsäure wird durch Erhitzen mit Jodwasserstoff fast quantitativ übergeführt in Isocamphoronsäure, aus einem Gemisch von Essigäther und Chloroform in rhombischen, bei 165 bis 167° schmelzenden Blättern krystallisirend und mit der von Tiemann durch Oxydation der Pinonsäure dargestellten Säure vollständig übereinstimmend. Die Bildung wird durch folgende Formel erklärt:



Lactonsäure — Isocamphoronsäure

Abbau der Dimethyltricarballylsäure. Zum Abbau wurde derselbe Weg eingeschlagen, der bei der Pinsäure zum Ziele führte. Es bildet sich zuerst ein α-Monobromderivat, welches in die Lactonsäure der α-Oxydimethyltricarballylsäure übergeht:



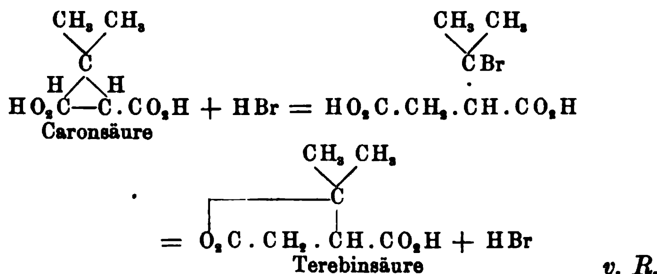
Die Lactonsäure ist in Wasser leicht, in Aether und Essigäther schwer, in Chloroform sehr schwer löslich. Sie schmilzt bei langsamem Erhitzen bei 196°, bei schnellem bei 207°. Die Verbindungen mit Baryum, Calcium, Silber sind schwer löslich, das Calciumsalz krystallisirt mit 3 Mol. Wasser. Gegen Bleisuperoxyd ist die Säure sehr beständig, ebenso gegen andere Oxydationsmittel, wird dagegen beim Schmelzen mit Kali glatt in as-Dimethylbernsteinsäure und Oxalsäure zerlegt. *v. R.*

Adolph Baeyer. Ortsbestimmungen in der Terpenreihe; 20. vorliegende Mittheilung.

Adolph Baeyer u. Wlad. Ipatiew. Ueber die Caronsäure [1]). — Durch Oxydation des Caron [2]) mit Permanganat in der Wärme wurde ein Gemenge zweier geometrisch isomerer Säuren erhalten, die als cis- und trans-Caronsäure bezeichnet werden. — cis-Caronsäure (cis-Dimethyltrimethylen-1,2-dicarbonsäure), $C_7H_{11}O_4$, scheidet sich aus dem Oxydationsproduct krystallinisch ab. Sie giebt ein charakteristisches, in Alkohol lösliches und daraus durch

[1]) Ber. 29, 2796—2802. — [2]) Daselbst, S. 6.

Aether fällbares Ammoniaksalz. In kaltem Wasser und den übrigen Lösungsmitteln ist sie schwer, in heifsem Wasser leichter löslich und krystallisirt daraus in bei 174 bis 175° schmelzenden Tafeln. Beim Erhitzen über den Schmelzpunkt verwandelt sie sich in ein bei 54 bis 56° schmelzendes Anhydrid, welches beim Erhitzen mit Wasser die Säure zurückbildet. Beim Titriren bei mittlerer Temperatur verhält dieselbe sich wie eine einbasische Säure, dagegen nach Bredt[1]) bei — 2° titrirt, giebt sie für eine zweibasische Säure stimmende Zahlen. Durch Erhitzen auf 100° mit bei 0° gesättigter Bromwasserstoffsäure lagert sich die cis-Caronsäure in eine neue Säure um, welche ein aus der alkoholischen Lösung nicht fällbares Ammoniaksalz liefert. Krystallform und sonstiges Verhalten lassen dieselbe als Terebinsäure erkennen. — trans-Caronsäure, aus der Mutterlauge der cis-Säure gewonnen und durch Ueberführen in das in Alkohol unlösliche Ammoniaksalz gereinigt, verhält sich gegen Lösungsmittel ähnlich der cis-Säure und krystallisirt aus Wasser in bei 212° schmelzenden Prismen. Sie bildet kein Anhydrid. Bei der Titration giebt sie für eine zweibasische Säure stimmende Zahlen. Gegen Oxydations- und Reductionsmittel ist sie gleich der cis-Säure beständig und lagert sich wie diese durch Bromwasserstoff in Terebinsäure um. — *Theoretisches.* Verfasser schliefst aus dem Verhalten des Carons gegen Permanganat auf die Richtigkeit der von ihm früher[2]) aufgestellten Caronformel, des Weiteren aus der Umlagerung der bei der Oxydation erhaltenen Säuren in Terebinsäure, dafs die Caronsäure nichts anderes als eine in zwei geometrisch isomeren Formen auftretende Dimethyltrimethylendicarbonsäure sein könne, welche zum Caron in derselben Beziehung stehe, wie die Norpinsäure zum Pinen[3]). Die Leichtigkeit der Ringsprengung wird bedingt durch die Gegenwart eines quaternär gebundenen Kohlenstoffatoms im Ringe:



v. R.

---

[1]) Ann. Chem. 292, 83. — [2]) Ber. 29, 6. — [3]) Daselbst, S. 1908.

O. Wallach. Zur Kenntnifs der Terpene und der ätherischen Oele[1]). — 1. Ueber die Oxydationsproducte des Terpineols. Das früher[2]) vom Verfasser schon besprochene Oxydationsproduct des Terpineols, $C_{10}H_{16}O_3$ — inzwischen auch von Baeyer als Umlagerungsproduct der Pinonsäure erhalten und als Homoterpenylsäuremethylketon, von Tiemann als Methoäthylheptanonolid bezeichnet —, ist näher untersucht worden. Es bildet bei 62 bis 63° schmelzende, schöne, monokline Krystalle und wird weder durch erwärmte verdünnte Schwefelsäure, noch durch Chlorphosphor, noch durch Säurechloride verändert, enthält also keine Hydroxylgruppe. Dagegen wird die Anwesenheit einer Ketongruppe durch die Bildung eines Oxims und eines Semicarbazons bewiesen. Das auf die übliche Art dargestellte Oxim krystallisirt aus Chloroform oder aus Aether in rhombischen, bei 76 bis 77° schmelzenden Tafeln und regenerirt durch Erwärmen mit verdünnten Säuren das Ausgangsmaterial. Das in Wasser sehr schwer lösliche Semicarbazon schmolz nach dem Umkrystallisiren aus Methylalkohol bei 199 bis 200°. Durch die folgenden Reactionen erweist sich die Verbindung zudem als Lacton. Sie liefert einerseits durch Sättigen ihrer alkoholischen Lösung mit Salzsäuregas einen gechlorten Säureester, $C_{12}H_{21}O_3Cl$, welcher unter 15 mm zwischen 150 bis 160° destillirt und folgendermafsen isolirt wird. Die salzsaure alkoholische Lösung bleibt mehrere Tage stehen, dann wird der Alkohol im Vacuum abdestillirt, der Rückstand in Aether aufgenommen, die ätherische Lösung mit Wasser gewaschen, mit Chlorcalcium getrocknet und nach Entfernung des Aethers im Vacuum rectificirt. Andererseits wird die Verbindung $C_{10}H_{16}O_3$ durch Erwärmen mit genau 1 Mol. Aetznatron, aus metallischem Natrium gewonnen, in das Natriumsalz einer Säure verwandelt, welches durch Fällung mit Silbernitrat in ein sehr zersetzliches und darum nicht analysirbares Silbersalz umgewandelt wird. Dieses regenerirt durch Zersetzung mit Schwefelwasserstoff wieder die ursprüngliche Verbindung $C_{10}H_{16}O_3$, welche dem Filtrat vom Schwefelsilber durch Ausschütteln mit Chloroform entzogen wird. Der Körper $C_{10}H_{16}O_3$ ist mithin ein Ketolacton. Durch weitere Oxydation wird diese Substanz nun, wie Verfasser schon früher[3]) gezeigt hat, so glatt in Essigsäure und Terpenylsäure gespalten, dafs man dieselbe als bestes Ausgangsmaterial zur Darstellung der Terpenylsäure betrachten kann. Diese Säure entsteht

---

[1]) Ann. Chem. 291, 342—367. — [2]) Daselbst 275, 150; 277, 110; siehe auch Ber. 28, 1773. — [3]) Ann. Chem. 277, 118, 120.

auch neben Bromoform bezw. Tetrabromkohlenstoff bei der Behandlung des Ketolactons mit alkalischer Bromlösung. Hierdurch wird bewiesen, dafs dieses die Gruppe $CO.CH_3$ enthält und nichts anderes als eine Terpenylsäure ist, in welcher die Carboxylgruppe durch die Gruppe $CH_2.CO.CH_3$ ersetzt ist. Daraus ergiebt sich die Constitution des Ketolactons $C_{10}H_{16}O_3$ selbst und weiterhin die Nothwendigkeit, dafs die Hydroxylgruppe im Terpineol am Kohlenstoffatom 8 steht. 2. Ueberführung von Terpineol in Carvon auf einem neuen Wege. Gleichwie das Limonennitrosochlorid durch Salzsäureentziehung in Carvoxim übergeführt werden kann, so läfst sich aus dem Terpineolnitrosochlorid, $C_{10}H_{17}(OH)(NOCl)$, auf dem gleichen Wege ein Oxyoxim, $C_{10}H_{15}(OH)(NOH)$, Oxybihydrocarvoxim, bereiten. Dazu wird 1 Mol. Terpineolnitrosochlorid mit einer Auflösung von einem Atom Natrium in Alkohol bis zur vollständigen Abscheidung von Chlornatrium erwärmt, in die mit Aether versetzte alkoholische Lösung Kohlensäure eingeleitet, die abgeschiedenen Salze abfiltrirt und das Filtrat verdunstet. Das Oxybihydrocarvoxim schiefst aus mit einigen Tropfen Wasser versetztem Methylalkohol in Krystallen an, welche bei 133 bis 134° schmelzen und durch Erwärmen mit Essigsäureanhydrid in eine Diacetylverbindung vom Schmelzp. 107° umgewandelt werden. Durch Auflösen in verdünnter Schwefelsäure und Behandlung dieser Lösung mit Wasserdampf wird das Oxyoxim in das mit dem Wasserdampf flüchtige inactive Carvon übergeführt, welches durch sein Oxim charakterisirt wurde; durch Erwärmen mit concentrirter Schwefelsäure wird das Oxyoxim gleich dem Carvoxim [1]) in Amidothymol verwandelt, bei längerem Kochen mit verdünnter Schwefelsäure liefert es Carvacrol. Das Oxybihydrocarvon läfst sich aus dem Oxim nicht gewinnen, da es bei der hydrolytischen Spaltung gleich weiter zu Carvon bezw. Carvacrol verändert wird. 3. Ueber neue Verbindungen der Pinolreihe. Zur Darstellung von Pinolhydrat wird reines Pinol mit genau so viel concentrirtem Eisessigbromwasserstoff versetzt, dafs auf 1 Mol. Pinol 1 Mol. Bromwasserstoff kommt, nach 24 Stunden wird die Flüssigkeit in Wasser gegossen, das ausgeschiedene flüssige Bromid abgezogen und unter Eiskühlung mit überschüssiger Natronlauge gut durchgeschüttelt. Das alsbald abgeschiedene und getrocknete Pinolhydrat krystallisirt aus mit etwas Ammoniak versetztem Methylalkohol in centimetergrofsen Krystallen. Das Bibromid des Pinolhydrats — Bibrom (1,6) - bioxy (2,8) - hexahydrocymol —

[1]) Ann. Chem. 279, 370.

dimethylbenzol, Carvacrol und Acetyl-o-Xylol, und neuerdings die Beziehung des Camphers zur Trimethylbernsteinsäure beweist. Bemerkenswerth ist, dafs nur der künstliche Campher, nicht das Nitrosochlorid und das Dibromid des Pinens, optisch activ ist. Nun können die durch Aethylenbindung verknüpften C-Atome nicht asymmetrisch sein, die für das Pinen geltenden Formeln drücken die Thatsache der Racemirung nur aus unter der Annahme, dafs die Anlagerung von Nitrosylchlorid auch auf die asymmetrischen C-Atome wirken mufs, d. h. dafs schon bei der Anlagerung sich das active Pinen in eine racemische Modification umlagert. Aehnlich liegen die Verhältnisse beim Campher. Die Entstehung des inactiven Campholids aus Camphersäureanhydrid beweist nicht nur, dafs die reducirte CO-Gruppe mit einem mit Wasserstoff verbundenen C-Atom verknüpft ist, sondern dafs auch nur dieses eine asymmetrische C-Atom vorhanden ist. *Mr.*

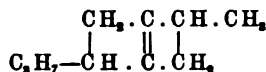
H. E. Armstrong. Studien über die Terpene und verwandte Verbindungen. Mittheilung über Ketopinsäure, ein Oxydationsproduct des festen Chlorhydrats aus Pinen (Chlorocamphydren)[1]. — Verfasser hat den „künstlichen Campher[2])“, den er nach seinen Beziehungen zu dem Campherkohlenwasserstoff, $C_{10}H_{48}$, als *Chlorocamphydren* bezeichnet, der Oxydation mit concentrirter Salpetersäure unterworfen und ist dabei zu einer Ketonsäure, die er *Ketopinsäure* nennt, gelangt. Die Bildung erfolgt nur innerhalb gewisser Temperaturgrenzen, die unterste Grenze ist bei 17°, die obere bei 30 bis 40°. Man arbeitet zweckmäfsig mit 1 Thl. Chlorcamphydren und 5 Thln. Säure und hält die Temperatur constant auf 20°. Man isolirt die Säure in einer Ausbeute von 10 bis 15 Proc. durch Ueberführung in das schwer lösliche Kalksalz und zersetzt dies mit berechneten Mengen von Oxalsäure. Die Ketopinsäure, $C_{10}H_{14}O_3$, schmilzt bei 234°, bildet Platten und löst sich leicht in den gewöhnlichen Solventien, ausgenommen in Wasser und Petroläther, worin sie schwer löslich ist. Während das verwendete Chlorhydrat stark drehte, war die Säure inactiv. Der leicht lösliche Methylester schmilzt bei 28°. Das Calcium- und Baryumsalz bilden weifse, in Wasser wenig, in Alkohol unlösliche Nadeln. Das sodalösliche Phenylhydrazon schmilzt bei 146°, das Oxim bei 216°, Brom wirkt auf die Säure nicht ein. *Mr.*

W. A. Tilden. The action of bromine on Pinen with reference to the question of its constitution[3]). — Verfasser hatte schon

---

[1]) Chem. Centr. 67, I. 974 u. Chem. Soc. J. 69, 1397—1402. — [2]) Vgl. vorst. Ref. — [3]) Chem. News 74, 94; Chem. Soc. J. 69, 1009—1014.

früher die Behauptung aufgestellt, dafs *Pinen* sich nicht nur mit 2 At. Brom, sondern auch mit 4 At. Brom verbindet, wie dies auch Stschukareff bestätigt. Dagegen hält Wallach[1]) die Meinung aufrecht, dafs nur 2 At. Brom addirt werden. Bei einer erneuten Untersuchung fand Verfasser seine frühere Auffassung bestätigt und hält daher folgende Constitution des Pinens für sehr wahrscheinlich:



Die Annahme eines 6-Ringes mit p-Doppelbindung bringt das Pinen in nahe Beziehung zum Benzol und erklärt die leichte Bildung von Cymol. *Mr.*

W. A. Tilden and A. Nicholls. Preliminary note on some products from pinen tetrabromide[2]). — Das flüssige Tetrabromid ist sehr unbeständig und spaltet an der Luft energisch Bromwasserstoff ab. Destillirt man das Tetrabromid, so entweichen 2 Mol. Bromwasserstoff als Gas und das farblose Destillat wird nochmals unter Minderdruck bei geringem Rückstand übergetrieben. Bei 10 mm Druck ging zwischen 125 bis 175° ein Oel über, welches bald krystallinisch wurde und nach Analyse und Schmelzp. 169 bis 170° identisch war mit dem Dibromid von Wallach, $C_{10}H_{16}Br_2$. Bei der Destillation des Dibromids mit Anilin, mit folgender Entfernung geringer Spuren unveränderten Anilins im Destillat mit verdünnter H_2SO_4 und Uebertreiben mit Wasserdampf wurde ein Gemenge von Kohlenwasserstoffen erhalten. Bei der Fractionirung ging ein Theil bei 155 bis 157° über, der beim Abkühlen krystallisirte und sich als Camphen erwies. Die Hauptfraction geht zwischen 158 bis 162° über, erstarrt nicht bei — 15°, reducirt wässerige Permanganatlösung und nimmt auf 10 C ungefähr 2 Br auf. Eine Fraction über 185° wurde nicht weiter untersucht. — Wegen ihrer geringen Menge wurde die Hauptfraction nicht weiter gereinigt, sondern in zwei Theilen, von denen der eine bei 155 bis 160°, der andere bei 160 bis 170° siedete, oxydirt. Bei 26° mit wässeriger Permanganatlösung behandelt, wurde in beiden Fällen dasselbe Hauptproduct erhalten. Aus der neutralisirten Reactionsflüssigkeit wurde das Oxydationsproduct mit Aether aufgenommen. Die bei dem Verdunsten zurückbleibende Säure $C_{10}H_{16}O_3$ ist ein Oel von saurem und zusammenziehendem Geschmack, es zersetzt Carbonate, bildet ein wenig lösliches, krystallisirtes Natriumsalz, $C_{10}H_{15}O_3Na$, aus dessen Lösungen Kupfersulfat einen grünlichen,

[1]) Ann. Chem. 264, 7. — [2]) Chem. News 74, 94—95.

Silbernitrat einen lichtempfindlichen, weifsen Niederschlag fällt. Bei der Destillation unter 20 mm Druck siedet die Säure unter theilweiser Zersetzung bei 200 bis 210°. Nach ihren Eigenschaften scheint die Säure keine Ketonsäure zu sein und ist vielleicht identisch mit der Nopinsäure von v. Baeyer[1]). *Mr.*

Ferd. Tiemann und Fr. W. Semmler. Ueber Pinonsäure[2]). — Zur Entscheidung der Frage, ob die von den Verfassern früher[3]) dargestellte flüssige Pinonsäure eine einheitliche Verbindung, und nicht vielmehr ein Gemenge der eigentlichen Pinonsäure mit der α-Pinonsäure von Baeyer ist, wurde rechts- und linksdrehendes Pinen ($[\alpha]_D = + 3^0$ bezw. $- 7^0$) aus amerikanischem und französischem Terpentinöl der Oxydation unterworfen. Hierbei wurde die krystallisirte Säure erhalten, wenn man nach Baeyer's Methode bei etwas erhöhter Temperatur (25 bis 40°) arbeitete; und die Säure blieb flüssig, wenn die Temperatur während der Oxydation nicht über 6° stieg. Das Auftreten von Nopinsäure wurde nur bei dem aus französischem Terpentinöl erhaltenen Pinen beobachtet. Durch Einsaat einiger Krystalle der festen Säure in die flüssige beginnt letztere zu krystallisiren. Die flüssige Pinonsäure dreht im 1 dcm-Rohr etwa 6°, die feste Säure nur 2° nach rechts. Die flüssige Säure, welche nach Entfernung der festen Säure durch Ausfrierenlassen und Absaugen hinterbleibt, besitzt ein Drehungsvermögen von über + 13° im 1 dcm-Rohr. Eine linksdrehende (ca. 21° im 1 dcm-Rohr) Pinonsäure entsteht durch trockene Destillation der α-Dioxydihydrocampholensäure. Die linksdrehende Säure hat den gleichen Siedepunkt wie die rechtsdrehenden Säuren, und scheint unter geeigneten Bedingungen fest zu werden. Sowohl die l-Pinonsäure als auch die flüssig bleibende, stärker nach rechts drehende d-Pinonsäure unterscheiden sich von der krystallisirten Säure dadurch, dafs sie von unterbromigsaurem Natron langsamer unter Bromoformabspaltung angegriffen werden. Die frühere Behauptung der Verfasser, dafs die flüssige Säure dadurch gar nicht verändert werde, ist also irrig. Das Semicarbazon der l-Pinonsäure schmilzt bei 231°, das der krystallisirten bei 207°. Aus der flüssig bleibenden d-Pinonsäure wurden Semicarbazone erhalten, deren Schmelzpunkte zwischen 197 bis 211° schwankten. Der Schmelzpunkt des Oxims der l-Pinonsäure liegt bei 131°, der des Oxims der krystallisirten Säure in Uebereinstimmung mit Baeyer's Beobachtung bei 150°; die flüssig bleibende d-Pinonsäure gab Oxime, deren Schmelzpunkte innerhalb 125 bis 162° beobachtet wurden. Alle Pinonsäuren

[1]) Ber. 29, 25. — [2]) Daselbst, S. 529—544. — [3]) Ber. 28, 1344.

werden durch Erhitzen mit 50 proc. Schwefelsäure in das bei 63 bis 65° schmelzende isomere Ketolacton von Wallach, das Methoäthylheptanonolid, umgewandelt. Dieser früher von den Verfassern bei der Oxydation des Pinens beobachtete und als primäres Nebenproduct aufgefafste Körper verdankt also auch hierbei seine Entstehung der Umlagerung der primär gebildeten Pinonsäure. Die gleiche Umwandlung der Pinonsäure vollzieht sich beim Sättigen ihrer alkoholischen Lösung mit Chlorwasserstoff, oder beim Auflösen in concentrirter Schwefelsäure. Die feste Pinonsäure kann von den flüssigen auch durch Aufnehmen in Alkali- oder Sodalösung, fractionirtes Ausfällen mit Schwefelsäure und Ausschütteln mit Aether getrennt werden. Die ersten ätherischen Auszüge enthalten vorzugsweise die krystallisirte Säure. Verfasser gelangen auf Grund ihrer Versuche zu dem Schlufs, dafs die von Ihnen verarbeiteten d- und l-Pinene Gemische verschiedener stereochemischer Configurationen sind und demgemäfs bei der Oxydation Gemische verschiedener stereochemischer Configurationen der Pinonsäure liefern. Aus dem Umstande, dafs das optisch active Terpineol bei der Oxydation ein gleichfalls optisch actives Methoäthylheptanonolid und ebenso die optisch activen Pinene bei der gleichen Operation optisch active Pinonsäuren liefern, folgern die Verfasser weiter, dafs die betreffenden Reactionen nicht von tiefgreifenden, intramolekularen Umlagerungen begleitet sind. Durch den Abbau der festen Pinonsäure vom Schmelzp. 103 bis 105° werden dieselben Producte erhalten, wie früher[1]) aus der flüssigen Pinonsäure. So wurden bei der Oxydation in der früher beschriebenen Weise mit Chromsäure und Schwefelsäure die bei 129° schmelzende Isoketocamphersäure und die bei 167° schmelzende Isocamphoronsäure erhalten. Durch Erhitzen mit Chromsäure oder mit Schwefelsäure allein auf dem Wasserbade wird die feste Pinonsäure nicht verändert. Durch Oxydation mit Kaliumpermanganat wird aus der festen Säure das gleiche Säuregemisch gewonnen wie aus der flüssigen; aus diesem Säuregemisch konnten kleine Mengen Isoketocamphersäure isolirt werden. Verfasser interpretiren diese Bestätigung des Abbaues der Pinonsäure zu Gunsten der von Ihnen für das Pinen aufgestellten Formeln und halten die Wagner-Baeyer'sche Formel durch ihre Versuche für ausgeschlossen. Die von Baeyer gemachten Beobachtungen stehen hiermit nicht im Widerspruch. Nach der Meinung der Verfasser stehen die bei 103 bis 105° schmelzende Pinonsäure und die bei

[1]) Ber. 28, 1347.

101 bis 102° schmelzende Pinsäure nicht in demselben Verhältnifs zu einander, wie Brenztraubensäure zu Oxalsäure, weil die aus den Monoketonsäuren entstehenden Dicarbonsäuren bedeutend höhere Schmelzpunkte zeigen; sondern es mufs hierbei eine Atomumlagerung stattgefunden haben, um so mehr, als die leicht zersetzliche Pinonsäure und die sehr beständige Pinsäure nicht denselben Ring enthalten können. Die von Baeyer für die Pinsäure aufgestellte Formel halten Verfasser für richtig und erklären sie auf Grund einer bei ihrer Bildung aus Pinonsäure erfolgten Atomverschiebung. Die Umlagerung der Pinonsäure in das isomere Methoäthylheptanonolid wird in analoger Weise gedeutet. Diese Betrachtungen erhalten eine Bestätigung durch die Untersuchung der Tanacetketocarbonsäure und der Tanacetogendicarbonsäure, welche durch Oxydation aus dem Tanaceton hervorgehen. Beim Erwärmen mit starker Schwefelsäure wird die erstere Säure, genau wie die isomere Pinonsäure, in das bei 63 bis 65° schmelzende Methoäthylheptanonolid umgelagert. Die Dicarbonsäure erleidet diese Umlagerung nicht, geht aber bei gesteigerter Temperatur und längerer Einwirkungsdauer in eine Lactonsäure über, welche vielleicht mit der aus dem Ketolacton entstehenden Homoterpenylsäure identisch ist. Die Bildung der einfachen Abbauproducte der Pinonsäure, nämlich der Isoketocamphersäure, Isocamphoronsäure, Dimethyltricarballylsäure u. s. w., ist nach Ansicht der Verfasser mit der Pinenformel von Wagner-Baeyer nicht zu erklären. *Kp.*

Georg Wagner und Georg Ertschikowsky. Zur Oxydation des Pinens[1]). — Bei der Oxydation von Pinen mit 1 proc. Permanganatlösung unter Eiskühlung entstehen unter der Bedingung, dafs auf 1 Mol. Pinen nur 1 Atom Sauerstoff zur Einwirkung kommt, relativ geringe Mengen von Säuren neben hauptsächlich neutralen Producten. Zur Isolirung der Säuren werden dieselben mittelst Methylalkohol und Salzsäure verestert, das entstandene Estergemenge im Vacuum fractionirt und so eine unter 14 mm bei 130 bis 135° siedende Hauptfraction erhalten, welche den Methylester einer einbasischen Ketonsäure, $C_9H_{14}O_3$, darstellt. Der Ester entfärbt weder Brom noch Permanganat, ist also gesättigt und liefert ein flüssiges Phenylhydrazon. Bei der Verseifung entstehen zwei krystallinische Säuren. Die eine entsteht in sehr geringer Menge, ist daher nicht analysirt worden, schmilzt bei 103 bis 104°, ist in kaltem Wasser schwer, leichter in heifsem

[1]) Ber. **29**, 881—885.

löslich und krystallisirt in feinen, wie Glaswolle biegsamen, langen Härchen. Sie reagirt anscheinend nicht mit Hydroxylamin und besitzt deshalb wahrscheinlich keine Carbonylgruppe. Die andere Säure ist eine einbasische Ketonsäure, $C_9H_{14}O_3$, welche bei 128 bis 129° schmilzt und Pinononsäure genannt wird. Dieselbe ist in Petroläther unlöslich, in kaltem Wasser, Chloroform, Aethylnitrit schwer und in heifsem Wasser leichter löslich; aus Chloroform krystallisirt sie in durchsichtigen Rhomboëdern und Prismen und wird durch Petroläther daraus in federartigen Krystallen gefällt. Die Säure bildet leicht übersättigte, wässerige Lösungen, welche häufig zu einem Haufwerk federartiger Krystalle gestehen, bei Einsaat eines Krystalles aber allmählich grofse, schiefe Prismen auskrystallisiren lassen. Die aus ihr dargestellte Oximidosäure, $C_9H_{15}NO_3$, schmilzt bei 178 bis 180° und krystallisirt aus Aether in grofsen, durchsichtigen, schiefen Prismen und aus Wasser in Tafeln. Von alkalischer Bromlösung wird die Pinononsäure gleich der Pinonsäure, $C_{10}H_{16}O_3$, unter Abspaltung von Bromoform und Tetrabromkohlenstoff oxydirt. Die entstehende Säure hat wahrscheinlich die Zusammensetzung $C_8H_{12}O_4$, konnte noch nicht ganz bromfrei erhalten werden, schmilzt bei 173 bis 174° und krystallisirt aus Wasser in durchsichtigen Prismen. Die Pinononsäure ist nicht nur auf die vorbeschriebene Weise, sondern auch direct aus dem Antheil des rohen, bei der Oxydation des Pinens erhaltenen Säuregemenges isolirt worden, welcher unter 17 mm Druck zwischen 187 bis 193° übergeht. Anscheinend dieselbe Säure entsteht auch, wenn das bei 122 bis 124° unter 14 mm siedende neutrale Oxydationsproduct $C_{10}H_{16}O_2$ des Pinens mehrere Wochen mit Silberoxyd bei gewöhnlicher Temperatur digerirt wird. Das entstandene Silbersalz wurde mit Schwefelsäure zersetzt, die freigemachte Säure mit Aether ausgezogen, nach dem Verjagen des Aethers in Wasser aufgenommen und mit Wasserdampf von flüchtigen Producten befreit. Die rückständige Lösung erstarrt im Exsiccator zum Theil. Die erstarrte Masse, vom Syrup auf Thontellern befreit und aus Wasser umkrystallisirt, liefert Krystalle vom Habitus und der Zusammensetzung der Pinononsäure, welche aber noch unrein waren, da sie schon bei 105° schmolzen. Aufser der Pinononsäure haben Verfasser auch die α-Pinonsäure Baeyer's aufgefunden. Dieselbe schied sich nach der Pinononsäure und aus den höheren Fractionen direct aus. Die neutralen, bei der Oxydation des französischen Terpentinöles vom Siedepunkt 155 bis 155,5° und $[\alpha]_D = -43,2$ erhaltenen Producte enthalten ferner augenscheinlich einen Aldehyd, welcher sich an der Luft zur ent-

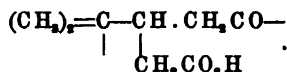
sprechenden Säure zu oxydiren vermag. Denn als diese neutralen Producte zu ihrer Reinigung in Wasser aufgelöst, die Lösung mit Kaliumcarbonat versetzt und mit Aether ausgeschüttelt wurde, entstand das Kaliumsalz einer Säure, welches in der Kaliumcarbonatlösung unlöslich war und bei der Zersetzung mit Schwefelsäure eine ölige Säure lieferte. Diese zersetzt sich bei der Destillation selbst im Vacuum in Kohlensäure und in ein flüssiges Keton, welches ein gleichfalls flüssiges Oxim gab. Ueber die Zusammensetzung dieser Verbindungen ist nichts angegeben. Die Entstehung der Pinononsäure neben der α-Pinonsäure wird zu Gunsten der von Wagner aufgestellten Pinenformel interpretirt. *Kp.*

Georg Wagner und Alexander Ginzberg. Zur Constitution des Pinens[1]). — Durch theoretische Erwägungen, welche zunächst erörtert werden, veranlafst, haben Verfasser eine schon 1868 von Wheeler aufgefundene Reaction von Neuem in Angriff genommen, die Addition von unterchloriger Säure an Terpentinöl. 20 g Pinen vom Siedep. 155° wurden mit Eis und Wasser gemischt und unter Schütteln mit der Maschine mit einer einprocentigen Lösung von unterchloriger Säure tropfenweise versetzt. Nach Zusatz von 2 Mol. Säure wurde sofort Aetzkalk hinzugefügt, mit Kohlensäure gesättigt und vom Quecksilberoxyd abfiltrirt. Das Filtrat wurde mit Aether erschöpft und der Aether gröfstentheils vorsichtig abdestillirt. Der Rückstand lieferte beim Verdunsten einen Syrup und schön ausgebildete rhombische Krystalle. Diese liefsen sich durch Umkrystallisiren aus Aether bezw. einem Gemisch von Aether und Methylalkohol in zwei Fractionen trennen, von welchen die eine, schwerer lösliche, bei 131 bis 133°, die andere bei 105 bis 107° schmolz. Diese bildet das Hauptproduct und besitzt die Zusammensetzung $C_{10}H_{17}O_2Cl$. Die höher schmelzenden Krystalle scheinen von gleicher Zusammensetzung zu sein; sie wie der syrupöse Rückstand sind jedoch noch nicht weiter untersucht worden. Die Krystalle $C_{10}H_{17}O_2Cl$ werden als ein Monochlorhydrin des Pinolglycols betrachtet, weil sich das Glycol selbst unter den Reactionsproducten befindet. Das ursprüngliche wässerige Filtrat vom Quecksilberoxyd, welches mit Aether erschöpft worden war, wurde fast zur Trockne verdampft, der Rückstand mit Aether ausgezogen, der Aether verjagt und das zurückgebliebene, krystallinische Product aus Wasser und aus Essigäther umkrystallisirt. Es entstanden dann monokline und rhombische Krystalle von Aussehen und Zusammensetzung des Pinolglycols, welche gleich

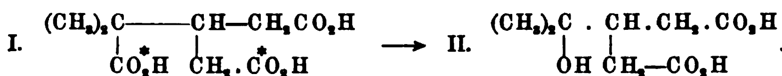
[1]) Ber. 29, 886—890; siehe dazu auch Tiemann, Ber. 29, 890—892.

diesem bei 125,5 bis 127° schmolzen. — Bei der Einwirkung von unterbromiger Säure auf Pinen (15 g) so lange, bis die gelbe Farbe nicht mehr schnell verschwand, entstanden direct Krystalle von Pinenbromid (5 g). Dieselben wurden durch Filtriren durch Baumwolle isolirt, aus Aether, schliefslich aus Aether-Methylalkohol umkrystallisirt und zeigten den richtigen Schmelzp. 169 bis 170°. *Kp.*

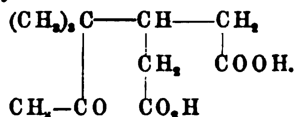
Ferd. Tiemann. Ueber die Constitution der Isocamphoronsäure[1]). — α-Campholensäure läfst sich zunächt in α-Dioxydihydrocampholensäure und diese unschwer in Pinonsäure umwandeln. Durch vorsichtige Oxydation mit Chromsäure gelingt es, die letztere zunächst in Isoketocamphersäure und diese in *Isocamphoronsäure* überzuführen. Diese dreibasische Säure, $C_9H_{14}O_6$, geht in eine unbeständige *Anhydromonocarbonsäure* durch wasserabspaltende Mittel über, die schon durch die Feuchtigkeit der Luft die Isocamphoronsäure zurückbildet. Beide Verbindungen geben, auf 100° mit concentrirter H_2SO_4 erhitzt, CO und Terpenylsäure, die sich durch Barytwasser in Diaterpenylsäure überführen liefs. Demnach enthält die Isocamphoronsäure den Terpenylsäurerest:



Zwischen Isocamphoronsäure (I.) und Diaterpenylsäure (II.) werden dann die in folgenden Formelbildern ausgedrückten Beziehungen bestehen:



Zwischen den mit Sternen bezeichneten Carboxylen tritt dann Anhydridbildung ein, das entwickelte CO entstammt der an dimethylirten Kohlenstoff gebundenen Carboxylgruppe. Dem Uebergang der optisch activen α-Dioxydihydrocampholensäure in die inactive Isoketocamphersäure entspricht folgende Formel der letzteren, die kein asymmetrisches C-Atom mehr enthält:

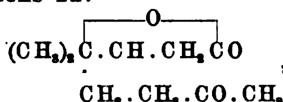


Dagegen erscheint die Umlagerung der Pinoylameisensäure in die Homoterpenoylameisensäure nach dem Verfasser als kein einfacher Procefs, vielmehr dürfte der ersteren, da sie ebenfalls in

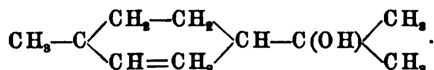
[1]) Ber. 29, 2612—2615.

Isocamphoronsäure übergeht, nach Verfasser eine dieser analoge Formel zukommen. *Mr.*

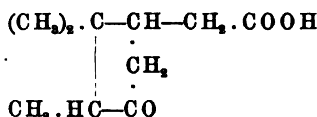
F. Tiemann. Ueber das bei 64° schmelzende Methoäthylheptanolid [Homoterpenylsäuremethylketon][1]. — Nach den Untersuchungen von Wallach[2], Semmler u. Tiemann[3] und Schmidt und dem Verfasser[4] kommt dem Methoäthylheptanolid die Formel eines Methylketonlactons zu:



in Uebereinstimmung damit stehen seine Bildung aus dem flüssigen und festen Terpinol, sowie die von Wallach[5] und Schryver[6] festgestellte Formel der Terpenylsäure und die Formel des Terpinols selbst:



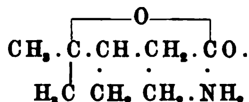
Dagegen erklärt sich seine äufserst leichte Umlagerung aus Pinonsäure mit deren Formel nicht:



Diese Umlagerung würde durch eine Formel eines Aethylketonlactons bedeutend leichter erklärt. Verfasser hat die Frage in dieser Hinsicht neu studirt, indem er das Oxim darstellte und dieses dann der Beckmann'schen Umlagerung unterwarf. Das Oxim wird aus Aether, in dem es schwer löslich ist, in sechsseitigen Blättchen oder in schiefen Rhomben, Schmelzp. 79 bis 80°, erhalten. Die Umlagerung mit concentrirter H_2SO_4 lieferte, wie die Methylketonlactonformel verlangt, ein substituirtes *Acetamid*, wie die aus der sauren Reactionsflüssigkeit übergetriebene Essigsäure erkennen liefs. Die von der Essigsäure befreite Flüssigkeit wurde dann zur Entfernung von unverändertem Oxim und rückgebildetem Keton mit Chloroform geschüttelt, mit Bleicarbonat versetzt, vom Sulfat und Carbonat filtrirt und das Bleisalz in der Lösung mit Schwefelwasserstoff gefällt. Das Filtrat davon wird schliefslich im Vacuum eingedampft und mit Alkoholäther aufgenommen. Das basische Oel, das nach dem Abdunsten des Lösungsmittels zurückblieb, wurde in das Chloroplatinat über-

[1] Ber. 29, 2616—2621. — [2] Ber. 28, 1773. — [3] Daselbst, S. 1778. — [4] Daselbst, S. 1780. — [5] Ann. Chem. 259, 322. — [6] Chem. Soc. J. 63, 1327.

geführt und dieses nach der Formel $(C_8H_{15}NO_2HCl)_2PtCl_4$ zusammengesetzt gefunden. Die Verseifung des substituirten Acetamids hat demnach zu einem *Methyl-2-aminoäthyl-3-pentanolid-2,5* geführt:



Die früher angenommene Formel für das Methoäthylheptanolid als Methylketonlacton hat sich also bestätigt, dagegen bleibt die Umlagerung aus Pinonsäure nach der Tiemann'schen Formel noch zu erklären. *Mr.*

Fr. Mahla u. F. Tiemann. Ueber die Darstellung von Terpenylsäure und Terebinsäure [1]). — Terpenyl- und Terebinsäure sind sowohl aus dem Pinen, wie auch aus dem Terpentinöl zugänglich, wobei in beiden Fällen Pinonsäure und Methoäthylheptanolid als intermediäre Producte [2]) auftreten müssen. In der That gelingt die Darstellung am besten, wenn man von dem im vorstehenden Referat beschriebenen Methoäthylheptanolid ausgeht. *Terpenylsäure* entsteht daraus nicht nur mit Kaliumpermanganat [3]), sondern auch, wie sie schon Fittig und Hempel [4]) aus dem Terpentinöl erhielten, durch Oxydation mit Chromsäure und Schwefelsäure, und nachheriges Ausäthern. Zur Darstellung der *Terebinsäure* kann man nach Verfassers Vorschrift [5]) entweder mit Kaliumpermanganat oder auch mit Salpetersäure oxydiren. Der Ueberschufs an Säure wird auf dem Wasserbade verdampft und der Rückstand mehrfach mit Wasser aufgenommen und zur Trockne gebracht. Der krystallinische Rückstand wird aus Essigäther in schönen, bei 175° schmelzenden Krystallen, aus der Mutterlauge durch Zusatz von Ligroin weitere Fällungen der Säure erhalten. *Mr.*

Ferd. Tiemann und F. W. Semmler. Ueber Pinen [6]). — Nach weiterem Studium der Abbauproducte kommen Verfasser zu dem Schlusse, dafs ihre für das Pinen aufgestellte Formel [7]) richtig sei und besser allen Umsetzungen Rechnung trage, wie die von A. v. Baeyer befürwortete G. Wagner'sche Pinenformel. Sie wenden sich sodann gegen die Annahme A. v. Baeyer's [8]), dafs in der Pinonsäure, Pinoylameisensäure, Pinsäure und Norpinsäure derselbe dimethylirte Tetramethylenring vorhanden sei. Verfasser führen aus, dafs es zwar möglich, jedoch keineswegs bewiesen sei, dafs in den Molekülen der Pinsäure und Norpinsäure betreffender

[1]) Ber. 29, 2621—2622. — [2]) Daselbst, S. 928. — [3]) Ann. Chem. 277, 118. — [4]) Daselbst 180, 77. — [5]) Ber. 29, 935. — [6]) Daselbst, S. 3027—3034. — [7]) Ber. 28, 1351. — [8]) Ber. 29, 1907, 2775.